JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 83.

LEIPZIG, 1911.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Q a.

Inhalt
des dreiundachtzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(16. Dezember 1910.)

Seite

K. Elbs: Zur Kenntnis der Lactylverbindungen primärer aromatischer Amine. (Erste Mitteilung.) 1

O. Hesse: Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile. (Zwölfte Mitteilung.) . 22

Drittes Heft.

(14. Januar 1911.)

Fritz Reitzenstein und Wilhelm Breuning: Über die Aufspaltung des Pyridins 97

Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. M. und Prof. Dr. Ad. Jolles in Wien.

Adolf Jolles: Über den Zerfall der Zuckerarten in verdünnten alkalischen Lösungen 131

Jahresbericht der internat. Atomgewichtskommission 1911 . 141

Internationale Atomgewichte. 1911 144

Viertes Heft.

(31. Januar 1911.)

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

IV. A. Gutbier und F. Flury: Zur Kenntnis des Tellurs 145

234545

Seite

Fr. Reverdin: Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf einige aromatische Nitramine. II. Mitteilung . . . 163

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XCIV. R. von Walter: Kondensation von Alkyloxysäureestern mit Cyaniden und Ketonen 171

E. von Meyer: Die Karlsruher Chemiker-Versammlung im Jahre 1860 182

Erich Hartmann: Spektralphotographische Untersuchung der Guthzeitschen Cyclobutanderivate 190

A. W. Stewart: Über die Carbonylgruppe in statu nascendi 194

H. Finger und H. Günzler: Berichtigung 198

R. Stollé: Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Natriumamid 200

Fünftes Heft.

(18. Februar 1911.)

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

V. O. Fischer und A. Sapper: Über α-Methylanthracen 201

VI. O. Fischer, F. Falco und H. Gross: Beitrag zur Kenntnis der Chrysophansäure 208

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

106. Theodor Curtius und Richard Kastner: Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Orthodiketone . 215

W. Suida: Zur Kenntnis der Salzbildung bei Aminophenolen 233

F. Böcker und A. Hahn: Ein neuer Bestandteil des ätherischen Angelikawurzelöls 243

Sechstes und siebentes Heft.

(22. März 1911.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

107. Theodor Curtius und Ludwig Hussong: Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monochloressigester 249

108. Theodor Curtius und Heinrich Gockel: Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monobrombernsteinsäureester 279

Seite

O. Nicodemus: Die pyrogenetische Zersetzung von s-Tetrachloräthan und Trichloräthylen 312

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

109. Hartwig Franzen und F. Egger: Zur quantitativen Bestimmung der Ameisensäure 323

W. König und R. Bayer: Über die Aufspaltung des Pyridins. (Vorläufige Mitteilung.) 325

Achtes und neuntes Heft.

(18. April 1911.)

Richard Kempf: Elektrolytische Oxydation von p-Benzochinon 329

Mitteilungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.

I. J. Bredt: Über Lauronolsäure und Allocampholytsäure. Eine analytische Studie 395

II. J. Bredt: Über die Konstitution der Woringerschen Lauronolsäure, der Bihydrolaurolactone (Campholactone) und des Laurolens 400

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XCV. W. König: Über Pseudobasen der Pyridinreihe . 406

Alex. Naumann: Zur Karlsruher Chemikerversammlung 1860 419

Artur Bygdén: Über die Darstellung von Brommethyl . 421

Zehntes und elftes Heft.

(10. Mai 1911.)

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

VII. M. Busch und Georg Hefele: Über die Hydrazone der Phenacylamine 425

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Wilhelm Steinkopf und Boris Jürgens: Zur Kenntnis aliphatischer Nitrokörper. X. Mitteilung: Über Hydroxamsäurechloride 453

Seite

Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.

Theodor Posner: Über die Konstitution der Thiophenochinone und den Mechanismus der Chinonreaktionen. Ein Schlußwort an Herrn Arthur Michael 471

Mitteilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie von E. Beckmann, Leipzig.

Ernst Deussen: Über das Humulen des Hopfenblütenöls 483

E. Böcker und Alfred Hahn: Zur Kenntnis des Latschenkieferöls 489

G. Cohn: Zur Kenntnis des o-Oxychinolins 498

Iwan Ostromisslensky und Pawel Alabjew: Über den Mechanismus der Halogenabspaltung mittels aromatischer Amine. (Vorläufige Mitteilung.) 506

Zwölftes Heft.

(27. Mai 1911.)

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

110. Ernst Muckermann: Bildung von 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon aus Zimtsäurehydrazid . . 513

A. Kurtenacker und H. Habermann: Beiträge zur Darstellung und Kenntnis des Essigäthers. (Zweite Mitteilung.) 541

Wilhelm Siegmund: Zur Kenntnis der Chinhydrone . . 553

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese der Glucovanillinsäure und der Glucoparaoxybenzoesäure 556

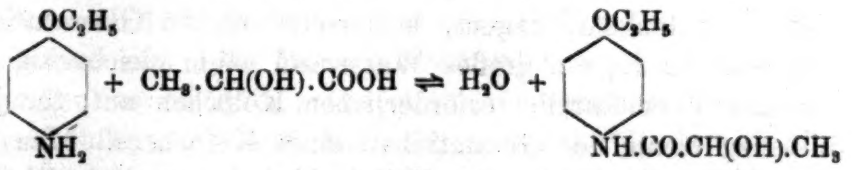
Zur Kenntnis der Lactylverbindungen primärer aromatischer Amine;

von

K. Elbs.

(Erste Mitteilung.)

Über Darstellung und Verhalten acetylierter Amine sind wir durch zahlreiche Arbeiten vorzüglich unterrichtet; im Vergleiche damit ist unsere Kenntnis der entsprechenden Milchsäureabkömmlinge spärlich. Die von der chemischen Fabrik von Heyden, Radebeul (DRP. 70250) aufgefundene leichte Darstellung des Lactophenins, welches in fast quantitativer Ausbeute beim Erwärmen einer Lösung von p-Phenetidin in wäßriger Milchsäure auf 100° entsteht:



gab Veranlassung, dieses Analogon des Phenacetins, sowie einige andere ähnliche Lactylverbindungen eingehender zu untersuchen.

In der Leichtigkeit der Lactylierung nach diesem Verfahren zeigten die einzelnen Amine große Unterschiede; für einige einfache Amine wurde der Verlauf der Lactylierung quantitativ verfolgt.

Vergleichende Lactylierung von Anilin, o- und p-Toluidin, o- und p-Phenetidin.

(Nach Versuchen von K. Sinner).[1])

Die benutzten Amine waren sorgfältig gereinigt; das o-Toluidin enthielt eine kleine, quantitativ nicht bestimmte Verunreinigung an p-Toluidin. Die Kahlbaumsche Milchsäure erwies sich als sehr rein; sie war 75 prozent., enthielt also auf 1 Mol. $CH_3.CH(OH).COOH$ 1,66 Mol. H_2O. In den wenigen Fällen, wo man mit einem von vornherein wasserfreien Gemisch arbeiten wollte, wurde das milchsaure Salz des Amins kristallisiert hergestellt und in getrocknetem Zustand verwendet. Unter Benutzung von Phenolphtalein als Indikator läßt sich die an Amin gebundene Milchsäure genügend genau wie freie Milchsäure titrieren, während die als Lactamid vorhandene Milchsäure unwirksam ist; der Betrag an verschwundener Milchsäure dient also als Maß für die eingetretene Lactylierung:

$$RNH_3OOC.CH(OH).CH_3 \rightleftharpoons H_2O + RNHCO.CH(OH).CH_3.$$

Sämtliche Versuche wurden bei rund 100° ausgeführt, d. h. in einem siedenden Wasserbade, wobei die durch Barometerschwankungen bedingten Temperaturänderungen unberücksichtigt blieben. Die Mischungen aus Säure und Amin wurden in kleine, mit Wasserdampf ausgeblasene Rundkolben aus Jenaer Glas eingefüllt, deren Hals durch einen Kork mit langem, engem, beiderseits offenen Glasrohr verschlossen wurde; ein großes Wasserbad nahm gleichzeitig alle für eine Versuchsreihe erforderlichen Kölbchen auf; für jede Messung diente der Gesamtinhalt eines Kölbchens. Man goß nach Ablauf der bestimmten Zeit den Inhalt in warmes Wasser, spülte mit Wasser aus und füllte unter gründlichem Durchmischen bis zu einem bestimmten Volum mit Wasser auf; die Hauptmenge des entstandenen Lactamids setzte sich rasch ölig oder kristallin ab und man konnte von der Lösung Proben für die Titration abpipettieren. Umständliche Verbesserungen dieses raschen Verfahrens behufs Ausschaltung kleinerer Fehlerquellen konnten unterbleiben, da die Hauptursache nur mäßiger

[1]) K. Sinner, Inaug.-Dissert., Gießen 1908.

Genauigkeit, nämlich Mangel vollkommener Homogenität der Reaktionsmasse, nicht zu beseitigen war.

Als Beispiel folgt eine Tabelle, welche den Verlauf der Lactylierung von Anilin bei 100° in einer Mischung (1 Mol $C_6H_5NH_2$ + 1 Mol $CH_3.CH(OH).COOH$ + 1,66 Mol H_2O) zeigt.

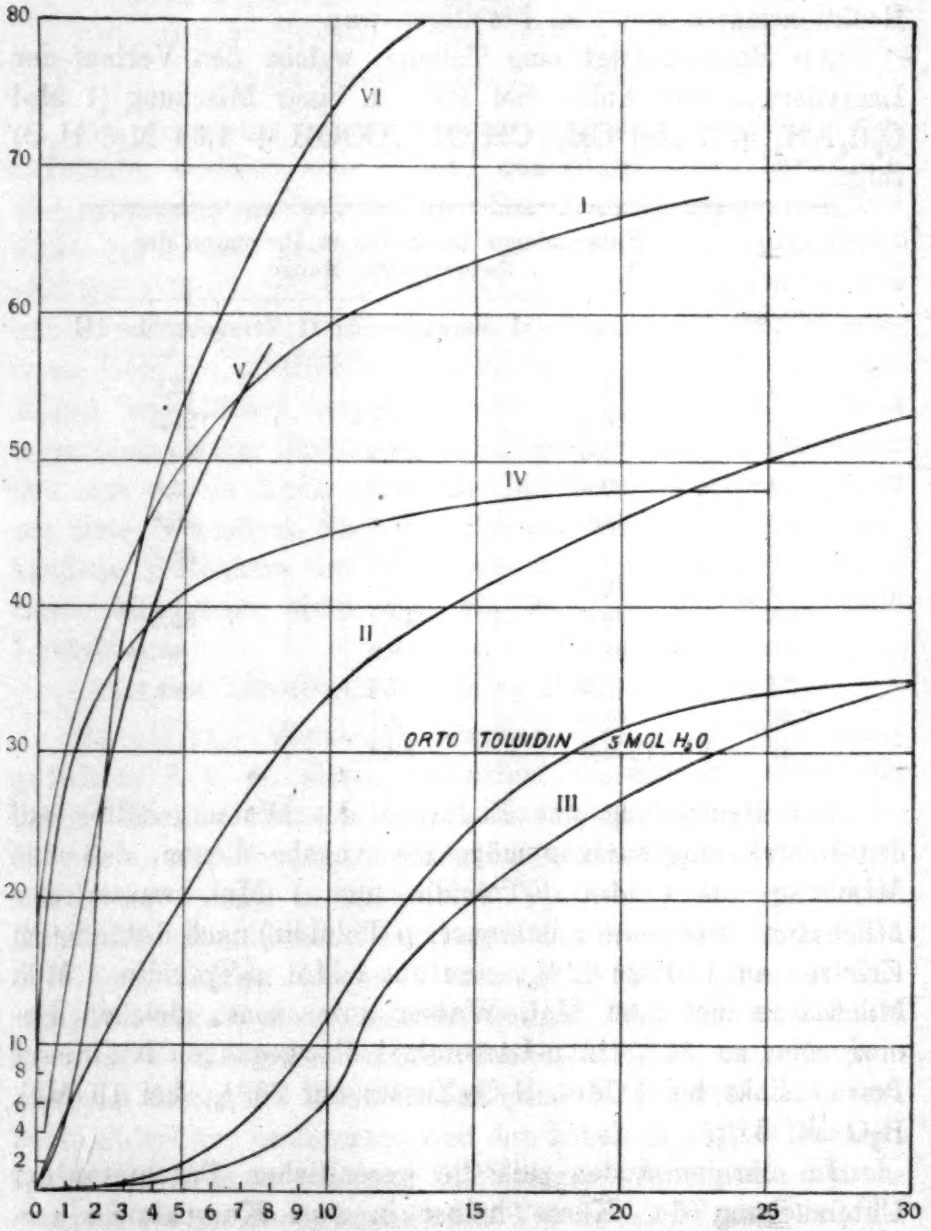
Zeit in Stunden	Entstandenes Lactanilid in Prozenten der theoretischen Menge		
	Versuchsreihe I	Versuchsreihe II	Versuchsreihe III
1	11,5	11,5	12,6
2	26,9	22,8	25,3
3	31,0	28,9	30,6
4	39,3	35,5	33,0
5	45,1	40,8	39,6
6	—	48,9	48,1
7	48,9	—	—
8	53,0	49,3	52,2
10	58,5	58,5	—
15	63,2	67,3	—
20	68,0	68,7	—
25	71,8	69,3	—

Zur Beurteilung des Einflusses des Wassergehaltes auf den Lactylierungsvorgang möge die Angabe dienen, daß eine Mischung aus 1 Mol. p-Toluidin und 1 Mol. wasserfreier Milchsäure (trockenes milchsaures p-Toluidin) nach 8 stündigem Erhitzen auf 100° zu 62%, eine aus 1 Mol. p-Toluidin, 1 Mol. Milchsäure und 1,66 Mol. Wasser unter sonst gleichen Bedingungen zu 55% in p-Lactotoluid übergegangen ist; dieser Betrag sinkt bei 5 Mol. H_2O-Zusatz auf 26%, bei 15 Mol. H_2O auf 5%.

Im übrigen finden sich die wesentlichen Ergebnisse der Untersuchung der Kürze halber in zwei Kurventafeln veranschaulicht.

Auf beiden Tafeln sind auf der Abszisse die Zeiten in Stunden, auf der Ordinate die Ausbeuten an Lactamid in % aufgetragen; die Kurven stellen korrigierte Mittelwerte dar. Tafel I zeigt den Verlauf der Lactylierung beim p-Toluidin bei verschiedenen Mischungsverhältnissen von Base, Säure und Wasser.

Tafel I.



Es beziehen sich die Kurven auf folgende Mischungen:

Kurve	Mischung in Mol.		
	p-Toluidin	Milchsäure	Wasser
I	1	1	1,66
II	1	1	5
III	1	1	15
IV	1	2	3,33
V	2	1	1,66
VI	5	1	1,66

I, II und III zeigen deutlich die durch steigenden Wassergehalt abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit und sinkende Gleichgewichtslage der Umsetzung:

$$CH_3.C_6H_4.NH_2OOC.CH(OH).CH_3 \rightleftharpoons H_2O + CH_3.C_6H_4NHCO.CH(OH).CH_3.$$

Auffallen muß jedoch die ungewöhnlich starke Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit am Anfang der Umsetzung und der spätere Übergang zu normaler Geschwindigkeit, wie dies der Wendepunkt der Kurve III nach etwa 10 stündiger Reaktionsdauer zeigt. Eine Erklärung für diese Erscheinung fehlt; sie findet sich aber auch beim o-Toluidin, wenig ausgeprägt schon bei einem Gehalt von 1,66 Mol. Wasser, stark bei 5 Mol. Wasser in der Mischung, wie dies aus der in die Tafel I eingetragenen Kurve (Orthotoluidin 5 Mol. H_2O) hervorgeht; auch Anilin, o- und p-Phenetidin zeigen schon bei 1,66 Mol. Wasser in der Reaktionsmasse mehr oder minder deutlich ein ähnliches Verhalten, was man an den Anfangsstrecken der Kurven auf Tafel II erkennt.

Kurve IV — Verdopplung der Menge an 75 prozentiger Milchsäure — beweist, daß der Einfluß des verdoppelten Wassergehaltes, $2 \times 1{,}66 = 3{,}33$ Mol. H_2O, in der einen Richtung den des verdoppelten Säuregehaltes, 2 statt 1 Mol. $CH_3.CH(OH).COOH$, in der andern Richtung überwiegt. Höchst auffällig erscheint aber, daß das Gleichgewicht der Lactylierung in diesem Falle weit unter dem einer Mischung mit 1 Mol. Milchsäure und 5 Mol. Wasser liegt, obgleich die Reaktionsgeschwindigkeit normaler Weise anfänglich weit höher ist, als bei 5 Mol. Wasser.

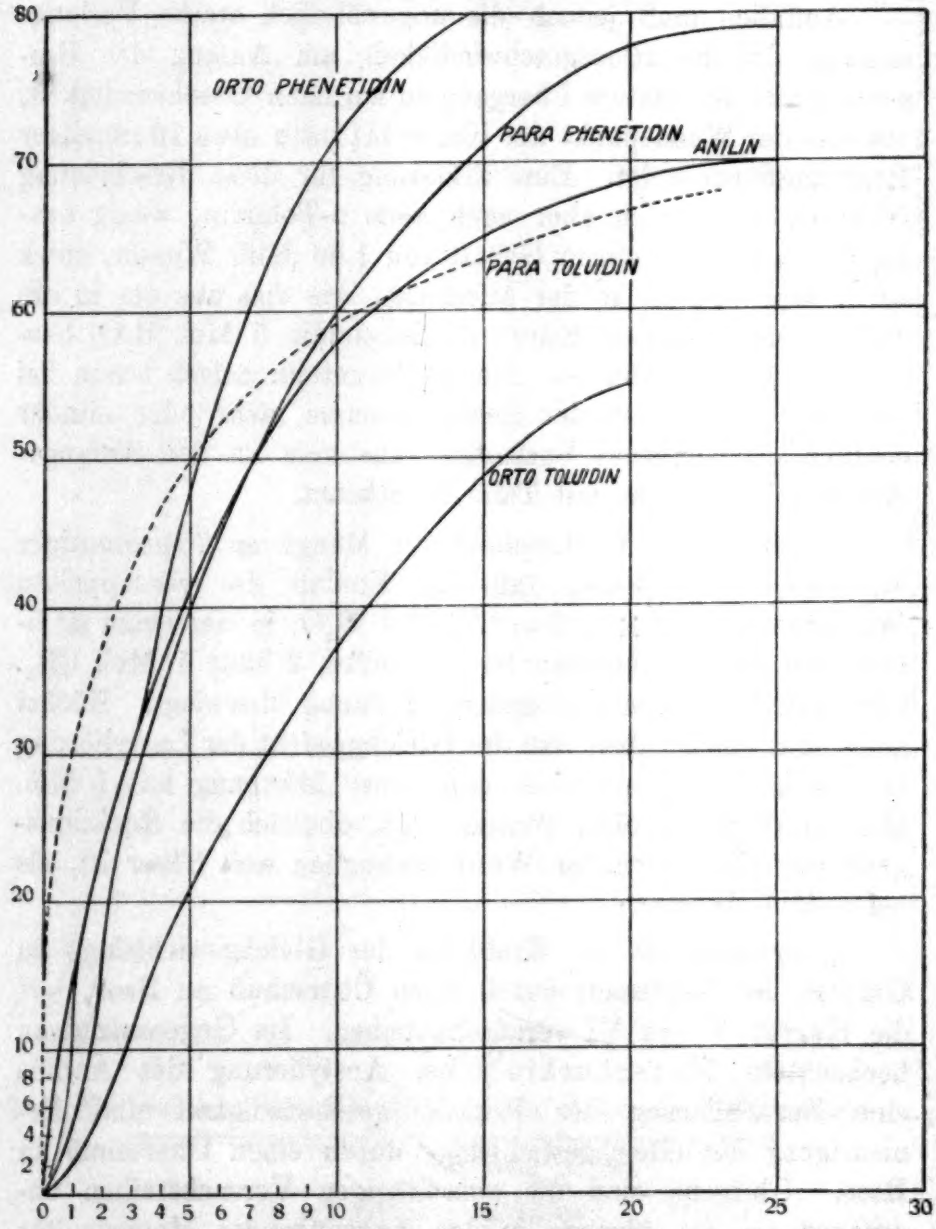
Unerwartet ist die Erhöhung der Gleichgewichtslage zu Gunsten des Lactamids durch einen Überschuß an Base, wie die Kurven V und VI veranschaulichen. Im Gegensatz dazu beobachtete Menschutkin[1]) bei Acetylierung des Anilins eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit und Erniedrigung der Gleichgewichtslage durch einen Überschuß an Base. Übrigens sind die einschlägigen Versuchsreihen ungenauer als die übrigen infolge ungenügender Homogenität der Reaktionsmasse.

---

[1]) Menschutkin, dies. Journ. [2] 26, 208 (1883).

Tafel II bringt einen Vergleich des Verlaufs der Lactylierung verschiedener Amine unter den nämlichen Bedingungen (100°, 1 Mol. Base + 1 Mol. Säure + 1,66 Mol. Wasser). Es

Tafel II.



bestätigt sich wieder die Erfahrung, daß die Reaktionsfähigkeit der Aminogruppe des Anilins für viele Umsetzungen durch eine Methylseitenkette in p-Stellung wenig, in o-Stellung stark

beeinträchtigt wird, dagegen begünstigt durch eine Äthoxylgruppe; unerwartet ist freilich, daß diese Begünstigung beim o-Phenetidin noch schärfer hervortritt, als beim p-Phenetidin.

Weitergehende Berechnungen auf Grund dieser Beobachtungen können unterbleiben; sie sind dafür nicht genau genug, da die Laktylierung für eine genaue Verfolgung ihres Verlaufes viel weniger sich eignet, als die Acetylierung.

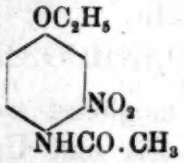
Nitrierung von Lactophenin.

(Nach Versuchen von Fr. Mette).[1])

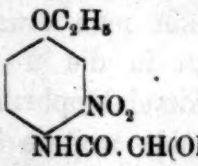
Mononitrolactophenin,

$$(C_2H_5O.C_6H_3(NO_2)NHCO.CH(OH).CH_3.$$
$$\quad\quad\quad

von Hinsberg und Autenrieth[1]) hergestelltes Nitrophenacetin bildet, aus Wasser umkristallisiert, gelbe, bei 103° schmelzende Nadeln. Verseift man nun dieses Nitrophenacetin und Nitrolactophenin durch kurzes Kochen mit 5 prozent. alkoholischer Kalilauge, so erhält man aus beiden Verbindungen das nämliche Nitrophenetidin in roten Prismen vom Schmelzpunkt 113°. Durch Acetylierung geht die aus dem Nitrolactophenin erhaltene Base in Nitrophenacetin vom Schmelzpunkt 103° über. Die Nitrogruppe nimmt also im Nitrolactophenin den gleichen Platz ein, wie im Nitrophenacetin, und da für dieses die Struktur



feststeht, besitzt das Nitrolactophenin die Formel



Die orientierende Wirkung der Lactamidgruppe überwiegt also ebenso die der Äthoxylgruppe, wie das für die Acetamidgruppe bekannt ist.

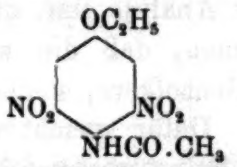
Dinitrolactophenin, $C_2H_5O^{(4)}.C_6H_2(NO_2)_2^{(2,6)}NHCO^{(1)}.CH(OH).CH_3$. Fein gepulvertes Lactophenin trägt man in kleinen Anteilen unter Wasserkühlung in farblose Salpetersäure vom spez. Gew. 1,40 ein.

Schließlich scheiden sich gelbe Kristalle aus, was bei etwa 10 g Lactophenin auf 30 ccm Salpetersäure eintritt; von da an läßt man das Gemisch 1 Stunde lang stehen und gießt es dann in Wasser ein, wobei fast reines Dinitrolactophenin sich kristallin abscheidet; die Ausbeute ist beinahe quantitativ. Da die Verbindung in heißem Alkohol viel leichter löslich ist als in kaltem, kristallisiert man sie vorteilhaft daraus um; auch aus heißem Benzol kristallisiert sie beim Erkalten gut; in heißem Wasser ist sie wenig, in kaltem kaum löslich. Dinitro-

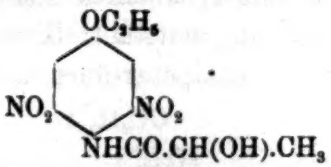
[1]) Ber. 29, 2597 (1896).

lactophenin bildet gelbe Nadeln oder Blättchen, die bei 135° unzersetzt schmelzen.

Verseift man das Dinitrolactophenin durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man daraus einen Dinitroaminophenoläther, der aus Alkohol in roten, bei 147° schmelzenden Nadeln kristallisiert und beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das bekannte Dinitrophenacetin übergeht, welches blaßgelbe, seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 207° bildet. Wender[1]) gibt für das Dinitrophenacetin



der Schmelzp. 206° und für das entsprechende Dinitroaminophenetol den Schmelzp. 145° an, so daß an der Identität der Stoffe kein Zweifel besteht. Das Dinitrolactophenin besitzt also die dem Dinitrophenacetin analoge Formel



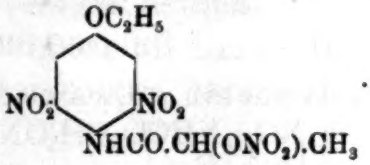
Trinitrolactophenin, Dinitrolactopheninsalpetersäureester $C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2NHCO.CH(ONO_2).CH_3$. Wenn man unter Eiskühlung Dinitrolactophenin in eine Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure einträgt, so daß auf 1 Mol. Nitrokörper 2 Mol. Salpetersäure kommen, und nach zweistündigem Stehen das Gemisch in Eiswasser gießt, so fällt ein blaßgelber, kristalliner Niederschlag aus, den man absaugt, mit heißem Wasser auslaugt zur Entfernung leichter löslicher Verunreinigungen (hauptsächlich Dinitrolactophenin) und aus heißem Alkohol, Eisessig oder Benzol umkristallisiert. Man gewinnt dann in ziemlich guter Ausbeute blaßgelbe Blättchen, die unter Zersetzung bei 192° schmelzen und schon beim Kochen mit Wasser teilweise zersetzt werden unter Bildung von Dinitrolactophenin und Salpetersäure. Der schlecht zu verbrennende Stoff ergab bei der Analyse:

[1]) Wender, Gazz. 19, 221 (1889).

1. Aus 0,1505 g Substanz 0,2182 g CO_2 u. 0,0570 g H_2O = 39,5 % C und 4,2 % H.
2. Aus 0,1816 g Substanz 0,2645 g CO_2 u. 0,0596 g H_2O = 39,7 % C und 3,8 % H.
3. Aus 0,1495 g Substanz 21,45 ccm N bei 22° u. 758,5 mm Barom. = 16,5 % N.
4. Aus 0,1805 g Substanz 18,60 ccm N bei 23° u. 745,6 mm Barom. = 16,1 % N.

Berechnet für Trinitrolactophenin $C_{11}H_{12}O_9N_4$:
C 38,3 H 2,8 N 16,3 %.

Auf Grund dieser Analyse und des Verhaltens der Substanz muß man annehmen, daß die neu eingetretene, dritte Nitrogruppe nicht am Benzolkern, sondern am Lactylrest lagert als Salpetersäureester. Dafür spricht weiterhin, daß auch die freie Milchsäure durch Salpeterschwefelsäure in ihren Salpetersäureester $CH_3.CH(ONO_2).COOH$ übergeht und daß das Trinitrolactophenin beim Kochen mit verdünnter alkoholischer Kalilauge neben anderen Zersetzungsprodukten das nämliche Dinitrophenetidin liefert, welches aus dem Dinitrolactophenin bei gleicher Behandlung entsteht. Das Trinitrolactophenin ist also Dinitrolactopheninsalpetersäureester von der Formel



Nitrierung von p-Lactotoluid.

(Nach Versuchen von A. Schuster.)[1])

Mononitro-p-lactotoluid, $CH_3 . C_6H_3(NO_2)NHCO . CH(OH).CH_3$. p-Lactotoluid[2]) wird mit Eisessig zu einem dünnen Brei angerührt und auf je 1 Mol. mit 3 Mol. HNO_3 in Form farbloser Salpetersäure vom spez. Gew. 1,48 vorsichtig versetzt unter Kühlung mit Wasser. Nach zweistündigem Stehen wird das Gemisch in die 20fache Menge Eiswasser ge-

[1]) A. Schuster, Inanguraldissertation, Gießen 1909.

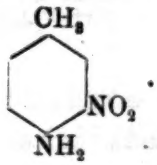
[2]) p-Lactotoluid kann leicht nach dem Verfahren von Leipen, Sitzungsberichte der k. k. Akad. der Wissensch. zu Wien, 97, Heft 1—3 (1888) u. Mon. 9, 49 (1888) dargestellt werden; ein verbessertes Verfahren wird in der nächsten Mitteilung in diesem Journal angegeben werden.

gossen, das ausgefallene Öl mit etwas Wasser gewaschen und nach dem Erstarren aus warmem verdünntem Alkohol umkristallisiert, wobei man die Neigung des Stoffes, sich ölig abzuscheiden, durch die bekannten Kunstgriffe überwinden muß. Man erhält in guter Ausbeute lange, seideglänzende, verfilzte Nadeln von tiefgelber Farbe, die unzersetzt bei 86°—87° schmelzen.

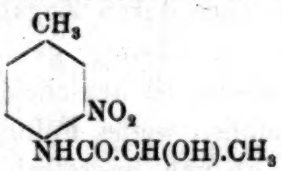
0,2206 g Substanz gaben 0,4334 g CO_2 und 0,1170 g H_2O.
0,2066 g Substanz gaben 22,6 ccm N bei 21,5° u. 760 mm Barom.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4N_2$:	Gefunden:
C	53,57	53,58 %
H	5,39	5,89 „
N	12,54	12,50 „.

Nitro-p-Lactotoluid ist sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Äther, mäßig löslich in Benzol, schwer löslich in heißem Wasser; aus der Lösung in Benzol wird es durch Ligroin ausgefällt. Verseift man das Toluid durch Kochen mit Sodalösung, so erhält man das bei 116° schmelzende Nitrotoluidin von der Formel



Die Nitrogruppe ist also an den nämlichen Platz getreten, wie bei der Nitrierung des Lactophenins, was ja zu erwarten war, und dem Nitro-p-Lactotoluid kommt die Formel



zu.

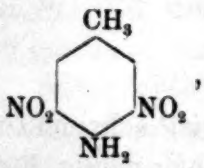
Dinitro-p-Lactotoluid, $CH_3.C_6H_2(NO_2)_2NHCO.CH(OH).CH_3$. Zu 10 g Nitrolactotoluid, gelöst in 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure, setzt man unter Eiskühlung allmählich ein Gemisch von 6 g Salpeter und 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure und gießt die Masse nach sechsstündigem Stehen in 2—3 Liter Eiswasser. Es fällt ein blaßgelber Niederschlag aus, dessen Menge sich durch vorsichtige Neutralisation mit fester Soda noch etwas vermehrt. In heißem

Wasser, Alkohol und Eisessig ist die Fällung sehr leicht löslich; sie liefert aus heißem Wasser umkristallisiert lange gelbe Nadeln, die bei 139°—140° unzersetzt schmelzen. Die Ausbeute beträgt nur etwa 25% der berechneten Menge.

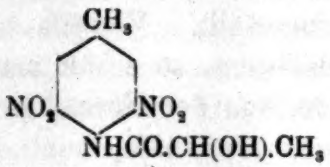
0,1400 g Substanz gaben 19,5 ccm N bei 21° und 761 mm Barom.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_6N_3$:	Gefunden:
N	15,66	15,64 %.

Durch Kochen mit 5prozent. alkoholischer Kalilauge oder mit Sodalösung erhält man das bei 168° schmelzende Dinitro-p-Toluidin



woraus für das Dinitro-p-Lactotoluid die Formel



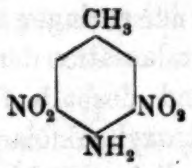
folgt.

Trinitro-p-Lactotoluid, $CH_3.C_6H_2(NO_2)_2NHCO.CH(ONO_2)CH_3$. Trägt man in eine Mischung aus 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 40 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,48 unter Eiskühlung 20 g p-Lactotoluid ein, so scheidet sich, schon bevor alles Toluid eingetragen ist, ein gelbliches Öl ab, welches durch Zugabe von weiteren 20 ccm Salpetersäure wieder in Lösung geht. Nach halbstündigem Stehen, wobei sich wieder Öl ausscheidet, gießt man in Eiswasser, saugt die gelblich weiße Fällung zur Vermeidung von Zersetzung sogleich ab und kristallisiert sie aus Alkohol um. Man gewinnt in befriedigender Ausbeute lange, weiße, seidenglänzende Nadeln, die sich bei 160° unter Aufblähen zersetzen.

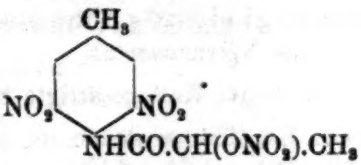
0,2177 g Substanz gaben 34,0 ccm N bei 15° und 754 mm Barom.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_8N_4$:	Gefunden:
N	17,89	17,95 %.

Durch Verseifung der Trinitroverbindung mit Soda entsteht das bei 168° schmelzende Dinitrotoluidin



Darnach ist das Trinitro-p-Lactotoluid der Dinitro-p-Lactotoluidsalpetersäureester von der Formel



Die Versuche zeigen also, daß die Nitrierung des Lactophenins und des p-Lactotoluids ganz gleichartig verläuft.

Elektrochemische Reduktion des Nitro-p-Lactotoluids.

(Nach Versuchen von A. Schuster.)

1. Reduktion in annähernd neutraler Lösung.

Bekanntlich liefert das Nitro-p-Toluidin $CH_3^{(4)}.C_6H_3(NO_2)^{(2)}NH_2^{(1)}$ als o-Nitroamin bei der Reduktion in alkalischer wie in saurer Lösung Toluylendiamin $CH_3^{(4)}.C_6H_3(NH_2)_2^{(1,2)}$, während das acetylierte Nitrotoluidin in schwach alkalischer Lösung acetyliertes Azoxy- und Azotoluidin liefert. Es war anzunehmen, daß die Lactylierung der Aminogruppe genau den nämlichen Einfluß ausübe, wie die Acetylierung, und daß also die alkalische Reduktion des Nitro-p-Laktotoluids zum Azoxy- bezw. Azolacto-p-Toluid führen würde.

Dies trifft in der Tat zu, die Ausbeute an Azoverbindungen sind aber schlecht aus folgenden Gründen: Die Laktylverbindungen verseifen sich schon durch ganz verdünnte Alkalien sehr rasch; man muß also in ungefähr neutraler Lösung reduzieren, die nur in unmittelbarer Nähe der Kathode schwach alkalisch ist, und kann trotzdem die Verseifung nicht völlig vermeiden. Folglich entsteht als Nebenprodukt durch die Reduktion des freien Nitrotoluidins Toluylendiamin:

$$CH_3^{(4)}.C_6H_3(NO_2)^{(2)}NH_2^{(1)} \longrightarrow CH_3.C_6H_3(NH_2)_2^{(1,2)}.$$

Ferner verläuft wegen der geringen Alkalität die Bildung der Azoxyverbindung durch Kondensation der Nitroso- und Hydroxylaminstufe nur langsam und deshalb fällt das als Zwischenprodukt auftretende Hydroxylaminolactotoluid anderen Umsetzungen anheim, vornehmlich verschiedenen Ringschließungsvorgängen, bevor es in Azoverbindungen übergehen kann.

Kathodenflüssigkeit: 20 g Nitro-p-Lactotoluid, 30 ccm Eisessig, 30 ccm Wasser, 10 ccm Natriumacetat.

Anodenflüssigkeit: Kalt gesättigte Sodalösung.

Elektrolyse: Bei Zimmerwärme im Apparat von Elbs[1]); D_k = 3—3½ A/qdm. 20 g Nitrotoluid erfordern bei der Reduktion zur Azoxystufe 434, zur Azostufe 578 Amp.-Min.

Schon nach Zufuhr von 120 A.-Min. beginnt schwache H-Entwicklung und nach 320 A.-Min. beginnt die Ausscheidung eines gelben kristallinen Niederschlags; nach 440—450 A.-Min. — Azoxystufe — wird die H-Entwicklung ziemlich unvermittelt sehr stark und von da ab wird keine merkliche Menge mehr zur Reduktion verbraucht. Man saugt die Kathodenflüssigkeit ab; das Filtrat enthält mehrere farblose Kondensationsprodukte, die auch bei saurer Reduktion, und zwar reichlicher, entstehen und später beschrieben werden; den gelben Filterinhalt kristallisiert man aus mäßig verdünntem Eisessig um und gewinnt ihn so in gelben Nadeln oder Blättchen, die bei 234° unter Schwärzung schmelzen. Die Ausbeute beträgt nur etwa 18 % der berechneten. In Alkohol ist die Verbindung sehr leicht, in Benzol und Nitrobenzol schwer, in Wasser kaum löslich.

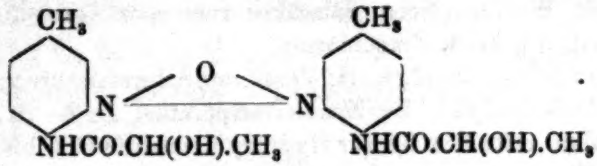
0,1222 g Substanz gaben 0,2706 g CO_2 und 0,0653 g H_2O.

0,1143 g Substanz gaben 14,6 ccm N bei 22° und 719 mm Barometerstand.

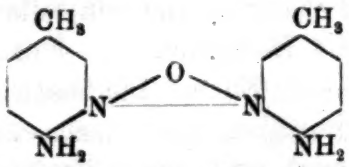
	Berechnet für		Gefunden:
	Azoxylactotoluid $C_{20}H_{24}N_4O_5$:	Azolactotoluid $C_{20}H_{24}N_4O_4$:	
C	59,81	62,48	59,90 %
H	6,62	6,92	5,89 „
N	13,99	14,62	13,68 „.

[1]) Elbs, Übungsbeispiele für die elektrol. Darst. chem. Präparate S. 74—75 (1902).

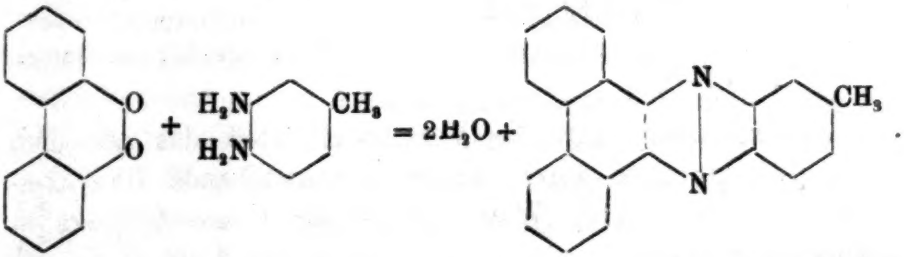
Es liegt also **Azoxylactotoluid** vor von der Formel



Kocht man die Azoxyverbindung mit verdünntem alkoholischem Kali, so erhält man durch Verseifung das bisher nicht beschriebene **Azoxytoluidin**



in roten, bei 188° schmelzenden Nadeln; die Base ist in heißem Alkohol leicht, in kaltem mäßig, in Wasser schwer löslich. Durch elektrochemische Reduktion in schwefelsaurer Lösung wurde die Azoxyverbindung in Toluylendiamin umgewandelt, welches als schwerlösliches Sulfat ausfiel; dieses, in alkoholischer Lösung mit Natriumacetat gekocht und mit einer kochenden Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig versetzt, scheidet sofort eine gelbe, kristalline Fällung ab, welche durch ihren Schmelzp. 213° und ihr sonstiges Verhalten sich kennzeichnet als das **Hinsbergsche** Phenanthrotoluchinoxalin[1]):



Damit ist die Struktur des bei 188° schmelzenden Azoxytoluidins sichergestellt.

2. Reduktion in saurer Lösung.

Es wurde das **Boehringersche** Verfahren unter Benutzung einer Kupferdrahtnetzkathode bei Gegenwart von Zinnchlorür angewendet.

---

[1]) **Hinsberg**, Ann. Chem. 237, 341.

Kathodenflüssigkeit: 20 g Nitrolactotoluid, 100 ccm Alkohol, 100 ccm Wasser, 6 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19, allmählich zugegeben, 5 g krist. Zinnchlorür.

Anodenflüssigkeit: Verdünnte Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,08.

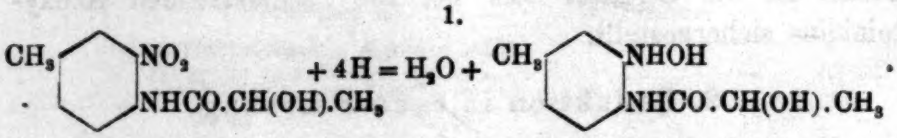
Elektrolyse: Bei Zimmertemperatur; D_k 8—10 A/qdm; 20 g Nitrolactotoluid erfordern bis zur Hydroxylaminstufe 578, bis zur Aminstufe 868 Amp.-Min.

Nach 330 A.-Min. beginnt die Abscheidung eines weißen, flockigen Niederschlags; nach 580 A.-Min. setzt ziemlich plötzlich eine lebhafte H-Entwicklung ein, die Kathode bedeckt sich mit Zinn und die Reduktion ist — nach Erreichung der Hydroxylaminstufe — zu Ende. Die stark nach Acetaldehyd riechende Kathodenflüssigkeit wird nach einstündigem Stehen in der Kälte abgesaugt und der Filterinhalt aus wäßrigem Weingeist umkristallisiert, wodurch man kleine, weiße Kristalle erhält, welche bei 292°—295° schmelzen und bei weiterem Erhitzen unzersetzt sublimieren. In Alkohol löst sich die Verbindung leicht, in heißem Wasser schwer, in Benzol und Äther fast gar nicht; von konzentrierter Salzsäure wird sie leicht aufgenommen und bei vorsichtiger Neutralisation wieder unverändert abgeschieden.

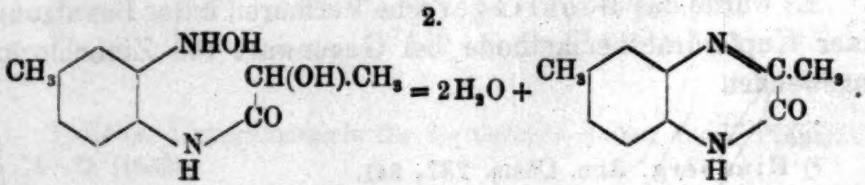
1. 0,0953 g Substanz gaben 0,2263 g CO_2 und 0,0484 g H_2O = 64,76 % C und 5,68 % H.
2. 0,1289 g Substanz gaben 0,3056 g CO_2 und 0,0654 g H_2O = 64,66 % C und 5,67 % H.
3. 0,0958 g Substanz gaben 16,5 ccm N bei 19° und 722 mm Barom. = 18,79 % N.

Am nächsten liegt die Vermutung, daß das aus dem Nitro-p-Lactotoluid durch Reduktion entstehende Hydroxylaminolactotoluid unter Wasserabspaltung einen Chinoxalinabkömmling liefert:

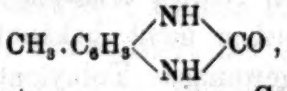
1.



2.

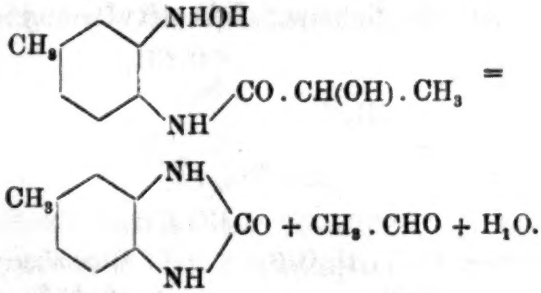


Damit sind aber die bei der Elementaranalyse gefundenen Werte unvereinbar; denn ein solches Oxychinoxalin $C_{10}H_{10}ON_2$ verlangt 68,96% C, 5,79% H und 16,14% N. Dagegen stimmen die Analysenwerte auf einen Toluylenharnstoff (Methylbenzimidazolon)



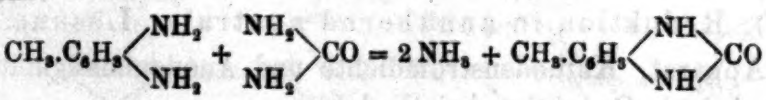
für welchen sich berechnet:		Gefunden:	
C	64,80	64,76	64,66 %
H	5,44	5,68	5,67 „
N	18,96	18,79	— „.

Auch die Beschreibung des o-Toluylenharnstoffs[1]) paßt auf das vorliegende Produkt, welches sich also aus dem bei der elektrochemischen Reduktion entstandenen Hydroxylaminolactotoluid im Sinne folgender Gleichung gebildet haben wird:



Um den abgespaltenen, vorerst nur durch den Geruch wahrgenommenen Acetaldehyd nachzuweisen, wurde bei einem späteren Reduktionsversuch die filtrierte Kathodenflüssigkeit destilliert und die zu Anfang entweichenden Dämpfe unter Eiskühlung in eine Vorlage geleitet, welche eine mit 3 g Ätznatron in 30 g Wasser versetzte Lösung von 3 g Silbernitrat in 30 g Ammoniakflüssigkeit vom spez. Gew. 0,923 enthielt. Schon in der Kälte zeigte sich ein Silberspiegel, der beim Erwärmen die ganze Vorlage überzog.

Um einen sicheren Vergleich anstellen zu können, wurde Toluylenharnstoff nach dem Verfahren von Sandmeyer[2]) dargestellt:



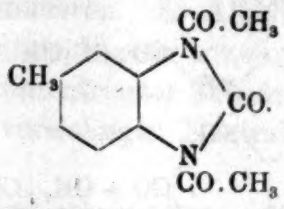
[1]) Ber. 19, 2652; 20, 2125; 23, 1048; Dies. Journ. [2] 41, 324.
[2]) Ber. 19, 2652.

und die Identität desselben mit dem Produkte der Reduktion des Nitrolactotoluids erwiesen.

Bei der Untersuchung des Reduktionsproduktes war durch Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat in weißen, bei 176° schmelzenden Nadeln erhalten worden. Da ein Acetyltoluylenharnstoff bisher nicht bekannt war, so wurde der nach Sandmeyer gewonnene Toluylenharnstoff durch halbstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid acetyliert und dabei gleichfalls das bei 176° schmelzende Produkt erhalten.

1. 0,1560 g Substanz gaben 0,3519 g CO_2 und 0,0799 g H_2O.
2. 0,1729 g Substanz gaben 18,6 ccm N bei 20° u. 766 mm. Barom
3. 0,4599 g Substanz wurden durch dreistündiges Kochen am Rückflußkühler mit 50 ccm n/10-Barytwasser verseift und erforderten zur Neutralisation mit Phenolphtalein als Indikator 39 ccm n/10-Salzsäure, was 0,234 g bzw. 2 Mol. Essigsäure entspricht.

Darnach ist die Substanz Diacetyltoluylenharnstoff



	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_3N_2$:	Gefunden:
C	62,00	61,53 %
H	5,22	5,69 „
N	12,11	12,20 „.

Die von dem ausgefallenen Toluylenharnstoff bei der sauren Reduktion des Nitrolactotoluids abgesaugte Kathodenflüssigkeit enthält neben geringen Mengen von Toluylenharnstoff noch andere Produkte gelöst, deren Untersuchung noch aussteht. Die Ausbeute an Toluylenharnstoff beträgt 40—60% der berechneten Menge.

Elektrochemische Reduktion des Nitrolactophenins.

(Nach Versuchen von Fr. Mette und A. Schuster.)

1. Reduktion in annähernd neutraler Lösung.

Apparat, Kathodenstromdichte und Anodenflüssigkeit wie S. 13, jedoch Reduktion bei Siedehitze.

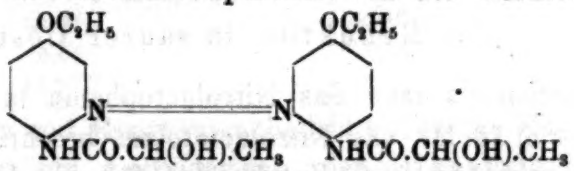
Kathodenflüssigkeit: 80 ccm Alkohol, 10 ccm Wasser, 15 ccm Eisessig, 5 g krist. Natriumacetat, 10 g Nitrolactophenin.

Die Reduktion von 10 g Nitrolactophenin zur Azoverbindung verlangt 253 A.-Min.; nach 230 A.-Min. beginnt die Abscheidung eines roten Niederschlages, nach 270—280 A.-Min. starke H-Entwicklung. Man unterbricht die Elektrolyse, läßt die Kathodenflüssigkeit 1 Stunde lang kalt stehen, saugt den Niederschlag ab, kristallisiert ihn aus siedendem Nitrobenzol um erhält so tief gelbrote Nädelchen, welche bei 269° unzersetzt schmelzen.

1. 0,1379 g Substanz gaben 0,3009 g CO_2 und 0,0813 g H_2O.
2. 0,1772 g Substanz gaben 0,3950 g CO_2 und 0,1109 g H_2O.

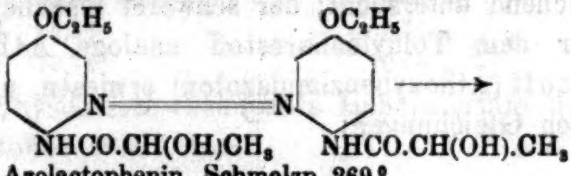
	Für Azolactophenin, $C_{22}H_{22}O_6N_4$, berechnet:	Gefunden:	
C	59,4	59,5	60,8 %
H	6,3	6,6	7,0 „ .

Somit ist das bei 269° schmelzende Reduktionsprodukt anzusprechen als das Azolactophenin von der Formel

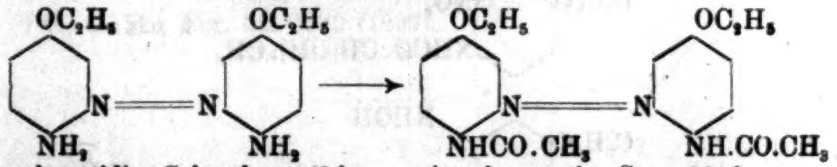


Die Ausbeute beträgt nur 15—20 % der berechneten Menge.

Verseift man das Azolactophenin durch Kochen mit verdünntem alkoholischem Kali, so erhält man das Azo-p-Phenetidin in braunen, goldschillernden Nadeln, die bei 143° unzersetzt schmelzen und durch Kochen mit Essigsäureanhydrid ein bei 306° schmelzendes, in blaß rotgelben Nadeln kristallisierendes Acetylderivat liefern; dieses ist identisch mit dem von Schudt[1]) durch elektrochemische Reduktion des Nitrophenacetins gewonnenen Azophenacetin. Es besteht also die Beziehung:



Azolactophenin, Schmelzp. 269°



Azophenetidin, Schmelzp. 143° Azophenacetin, Smp. 306°.

[1]) Schudt, Dissertation, Gießen 1902.

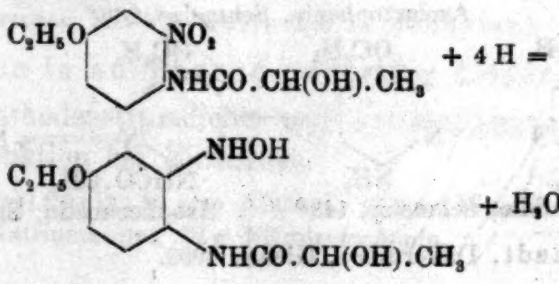
Gelegentlich erwies sich das aus der Kathodenflüssigkeit ausgefallene dunkle Azolactophenin sichtbar verunreinigt durch hellere Kristalle. Diese ließen sich durch Auskochen mit Alkohol von dem fast unlöslichen Azokörper trennen und in gelben, bei 184° schmelzenden Nadeln erhalten, welche durch Verseifung mit Alkali eine gelbe, gut kristallisierende Base vom Schmelzp. 167° lieferten. Da das Produkt nur zufällig und nur in geringer Menge auftrat, so unterblieb eine nähere Untersuchung; wahrscheinlich handelt es sich um Azoxylactophenin und Azoxyphenetidin.

Die vom Azolactophenin abgesaugte Kathodenflüssigkeit enthält noch andere Reduktionsprodnkte, die jedoch auch bei der sauren Reduktion, und zwar reichlicher entstehen und deshalb dort beschrieben werden.

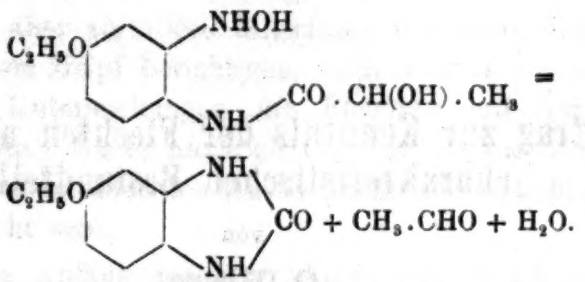
2. Reduktion in saurer Lösung.

Behandelt man das Nitrolactophenin in gleicher Weise, wie es S. 16 für das Nitrolactotoluid beschrieben ist, so beginnt ungefähr nach Zufuhr der für die Hydroxylaminstufe nötigen Strommenge die kathodische H-Entwicklung lebhafter zu werden und bald darauf ist die Reduktion zu Ende; während des Vorganges spaltet sich reichlich Acetaldehyd ab. Die Kathodenflüssigkeit enthält verschiedene Reduktionsprodukte, darunter zwei, welche die Reaktionen primärer Amine nicht geben und durch Ringschluß entstanden sind. Das leichter lösliche Produkt, ein kristallines weißes Pulver, schmilzt unzersetzt bei 161°, ist schwer zu reinigen und deshalb noch unzureichend untersucht; der schwerer lösliche Anteil hat sich als der dem Toluylenharnstoff analoge Äthoxyphenylenharnstoff (Äthoxybenzimidazolon) erwiesen, und ist enstanden nach den Gleichungen:

1.



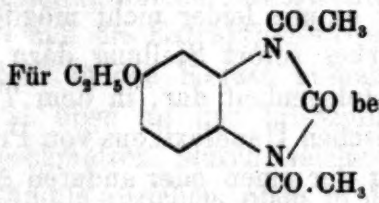
2.



Äthoxyphenylenharnstoff löst sich in heißem Wasser mäßig, in kaltem schwer, in heißem Alkohol leicht, in kaltem mäßig und kristallisiert aus beiden Lösungsmitteln in glänzend weißen Blättchen, die bei 263° unzersetzt schmelzen und schon bei etwa 130° sublimieren. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 25% der berechneten Menge. Auf anderem Wege ist die Verbindung bereits gewonnen worden.[1])

	Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_2$:	Gefunden:
C	60,68	61,07 %
H	5,66	6,25 „
N	15,77	15,08 „.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet der Harnstoff, wie zu erwarten, ein Acetylderivat, den Diacetyläthoxophenylenharnstoff; dieser ist in Eisessig und in Alkohol gut löslich, kristallisiert daraus in farblosen Nadeln und schmilzt unzersetzt bei 163°.



	ber. sich:	Gefunden:
C	59,54	60,02 %
H	5,88	5,71 „
N	10,72	10,69 „.

Gießen, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität, im Oktober 1910.

---

[1]) G. Cohn, Ber. 32, 2240 (1899).

Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile;

von

O. Hesse.

(Zwölfte Mitteilung.)

In einer früheren Mitteilung[1]) habe ich darauf hingewiesen, daß nicht nur der Wunsch Zopfs berechtigt sei, daß zur Vermeidung von Irrtümern die Flechten richtig bestimmt werden müßten, sondern auch, daß die aus diesen Pflanzen erhaltenen Stoffe chemisch exakt untersucht werden sollten. In letzterer Beziehung gibt nun Zopf[2]) in seinem Werke: „Die Flechtenstoffe" mehrfache Veranlassung zu Richtigstellungen, obwohl Zopf sagt, was ich auch in vollem Umfange anerkenne, daß er sich nach Kräften bemüht habe, die Flechten auch von der chemischen Seite kennen zu lernen, wie unter anderem er in 16 Abhandlungen bewiesen habe, die unter dem Titel „Zur Kenntnis der Flechtenstoffe" in Liebigs Annalen der Chemie im Laufe von 10 Jahren erschienen seien.

Wegen anderer Arbeiten war es mir leider nicht möglich, nach dem Erscheinen dieses Werkes sofort Stellung dazu zu nehmen, jedoch bot sich später Gelegenheit dar, in dem Teil „Die Flechtenstoffe" des Biochemischen Handlexikons von Prof. Abderhalden die Richtigstellung der einen oder anderen Angabe von Zopf vorzunehmen, soweit damals meine bezüzlichen Untersuchungen vorgeschritten waren oder mir ein Urteil über das eine oder andere möglich war. Indes mußte ich mich dabei vielfach auf meine noch nicht erschienenen oder noch im Gange sich befindlichen Untersuchungen beziehen, die zum Teil nun in der nachfolgenden Mitteilung niedergelegt werden, zum Teil aber, weil noch nicht abgeschlossen, später zur Veröffentlichung kommen sollen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 465.

[2]) Zopf: Die Flechtenstoffe in chemischer, botanischer, pharmakologischer und technischer Beziehung. Jena 1907.

Ehe ich aber auf diese Mitteilung übergehe, möchte ich die Angabe von Zopf berichtigen, nach welcher ich in meinen betreffenden Untersuchungen die Flechten mit Äther ausgekocht hätte. Da es nicht gleichgültig für das Endresultat der Extraktion der Flechten ist, so dürfte diese Richtigstellung hier angebracht sein.

Noch bis Anfang der 80er Jahre verfuhr ich mit dieser Extraktion in der Art, daß ich die unzerkleinerten Flechten in einem unten mit einem Hahn verschlossenen zylindrischen Gefäß mit Äther übergoß, nach 12stündiger Infusion bei gewöhnlicher Temperatur den Äther abließ, von neuem Äther aufgab, wieder nach 12 Stunden abließ und so fortfuhr, bis eine lohnende Menge von Flechtenstoff nicht mehr zu erhalten war. Später konstruierte ich einen kontinuierlich wirkenden Extraktionsapparat aus Glas, den in der Folge Flückiger[1]) in einer pharmazeutischen Zeitschrift beschrieb. Dieser Apparat besteht aus einem ca. 35 mm weiten Glaszylinder, an dem unten ein kurzes Glasrohr angeschmolzen ist, welches in einen Kork eingesetzt ist, womit der Kochkolben verschlossen wird. Innerhalb dieses kurzen Glasrohres ist ein enges Glasrohr an den Glaszylinder angeschmolzen, das bis auf etwa 20 mm vom Boden in den Kochkolben hineinragt und gegen den Glaszylinder, welcher die Flechtenmasse zu enthalten hat, offen ist, so daß die Extraktionsflüssigkeit aus letzterem durch das enge Rohr in den Kolben abfließen kann. An das kurze Glasrohr und oben an den Glaszylinder ist seitlich ein Glasrohr angeschmolzen, durch welches nun die im Kolben entwickelten Dämpfe abziehen, oben in den Glaszylinder gelangen und durch ein vorgelegtes Kühlrohr verdichtet werden, so daß kontinuierlich ein Rückfluß des Äthers durch die zu extrahierende Masse in den Kochkolben erfolgt.[2]) Es ist so möglich, mittels eines

---

[1]) Nach meinen Angaben ließ ich mir den Apparat von einem Glasbläser in Stuttgart anfertigen, der dann den gleichen Apparat an Flückiger lieferte, welcher denselben beschrieb. Der Sachverhalt blieb anscheinend Flückiger unbekannt; auffallend ist allerdings, daß Flückiger den Apparat zur Analyse von Chinarinden empfahl; jedoch ist wohl möglich, daß ihn der betreffende Glasbläser Flückiger zu fraglichem Zwecke erst empfahl.

[2]) Bei größeren Mengen von Flechten, die zu extrahieren sind,

gewissen Quantums Äther eine beliebige Menge Flechte zu extrahieren, nur ist der dabei etwa zu Verlust gegangene Äther durch neuen zu ersetzen. Dabei hat man den Vorteil, eine Anzahl Flechtenstoffe ohne vorherige Konzentration der Lösung direkt und fast rein zu gewinnen.

Evernia prunastri (*L.*) *Ach.*

Rochleder und Heldt[1]) fanden in dieser Flechte vom Vogelsberg Lecanorsäure, während Stenhouse[2]) in der aus Schottland neben etwas Usninsäure Evernsäure beobachtete. Letztere Säure ist denn auch früher von mir[3]) in fraglicher Flechte gefunden worden. Dagegen fehlte die Usninsäure in der Flechte, welche ich 1859 bei Göttingen auf Birken antraf. Indes ergab die Flechte, welche ich vor etwa 13 Jahren in der Nähe von Stuttgart auf Obstbäumen, Linden, Schwarzdorn und Fichten und bei Liebenzell auf Fichten sammelte, neben Evernsäure und wenig Atranorin, auf welches früher nicht Rücksicht genommen worden war, etwas Usninsäure, und zwar d-Usninsäure[4]). Auch Zopf[5]) fand, abgesehen von dem Gehalt an Atranorin, Evernsäure und Usninsäure in der auf der Rinde von *Pinus*, *Larix*, *Populus*, *Betula* und *Fagus* und auf bearbeitetem Holz (Eichen- und Nadelholz) gewachsenen Flechte; er betrachtet nun die Usninsäure als einen konstanten Bestandteil derselben, indem er meint, ich hätte die Flechte auf Birken nicht richtig bestimmt. Indes kann ich versichern, daß eine unrichtige Bestimmung dieser Flechte für mich völlig ausgeschlossen war und ist. Übrigens enthielt auch die 1901 bei Teinach auf Fichten und auf einer Felswand gesammelte Flechte keine Spur Usninsäure.[6])

Im Laufe der letzten zwei Jahre habe ich diese Flechte wiederholt untersucht, nämlich eine Probe 1. aus der Nähe von Stuttgart (auf Eichen), 2. aus der Röhn (Substrat un-

---

verwende ich einen Apparat, in welchem der Extraktionszylinder entsprcehend größer und mit einem Siebboden versehen ist.

[1]) Ann. Chem. 48, 2. [2]) Ann. Chem. 68, 83.

[3]) Ann. Chem. 117, 298.

[4]) Dies. Journ. [2] 57, 248.

[5]) Zopf, Flechtenstoffe 1907, 356.

[6]) Dies. Journ. [2] 65, 550.

bekannt), 3. aus der Nähe von Geislingen a. St. (auf Buchen), 4. vom Schönbuch bei Böblingen (auf Buchen) und 5. aus dem Monbachtal bei Liebenzell (auf Nadelholz). Sämtliche Proben gaben einen zum Teil reichlichen Gehalt an Evernsäure, sowie etwas Atranorin, dagegen Usninsäure nur Probe 1 und 2, während die übrigen Proben keine Usninsäure enthielten. Damit erweist sich Zopfs Behauptung in betreff der Usninsäure für diese Flechte als unzutreffend.

Was dann die Behauptung Zopfs anbelangt, Rochleder und Heldt hätten eine falsch bestimmte Flechte untersucht, so bemerke ich dazu, daß es in Deutschland keine lecanorsäurehaltige Flechte gibt, welche Ähnlichkeit mit der *Evernia prunastri* hätte und deshalb damit verwechselt werden könnte. Man ist daher zu der Annahme genötigt, daß die fragliche Flechte unter Umständen anstatt Evernsäure Lecanorsäure produziert. Dies dürfte kaum befremden, denn die Evernsäure ist nahe verwandt mit Lecanorsäure, sie ist einfach methylierte Lecanorsäure. Es würde also die Natur verhindert gewesen sein, in der Flechte vom Vogelsberg, welche Rochleder und Heldt untersuchten, die Lecanorsäure in Methyllecanorsäure, d. i. Evernsäure, überzuführen.[1])

Evernia divaricata (*L.*) *Ach.*

In dieser Flechte, welche aus der Nähe von Sigmaringen und St. Blasien stammte, fand ich als einzigen Bestandteil die Divaricatsäure.[2]) Zopf[3]) fand dann dieselbe Säure in der gleichen Flechte, sowie in einer Form derselben, die aber Zopf

[1]) Zopf sagt in dem Beiheft 1 zum Botanischen Zentralblatt XIV, 116: „Wenn Rochleder und Heldt in *Evernia prunastri* einen mit Chlorkalk rot werdenden, als Lecanorsäure angesprochenen Körper nachweisen konnten, so folgt aus dieser Angabe ganz sicher, daß diese Chemiker eine von *Evern. prunastri* durchaus verschiedene Flechte, wahrscheinlich eine *Evern. olivatorina* vor sich gehabt haben." Dazu habe ich zu bemerken, daß die Angaben von Rochleder und Heldt bezüglich der Säure absolut einwandfrei sind und daß dabei auch nicht entfernt an Olivatorsäure gedacht werden kann, zumal da letztere nach der Analyse, die sich Zopf ausführen ließ, gegen 5 % Kohlenstoff und 2,7 % Wasserstoff mehr enthielt als die Lecanorsäure.

[2]) Dies. Journ. [2] 57, 364.

[3]) Ann. Chem. 297, 298, 303; 300, 352.

noch als *Evernia prunastri var. thamnodes* anführte. In beiden Fällen war jedoch diese Säure von kleinen Mengen Usninsäure begleitet. Später untersuchte Zopf[1]) nochmals diese Gebirgspflanze und fand in derselben neben Divaricatsäure abermals Usninsäure. Andererseits ergab mir diese Flechte aus einer Höhe von ca. 1300 m nur Divaricatsäure.[2]) Trotzdem, daß diese Flechte in drei Fällen keine Usninsäure enthielt, bezeichnet Zopf[3]) das Vorkommen der Usninsäure in der *Evernia divaricata* als konstant. Er sagt: *E. divaricata* (*L.*) bildet Usninsäure und Divaricatsäure in den Alpen bei 1900 und 1300 m, wie im Riesengebirge bei 800 m. Ich habe schon angeführt, daß die Flechte von Schattenlagant, also aus einer Höhe von 1300 m, usninsäurefrei war. Die betreffende Flechte von St. Blasien stammte aus einer Höhe von etwa 800 m, während mir die Höhenlage des Standortes der Flechte bei Sigmaringen unbekannt ist. Aber diese drei Funde sollten doch genügen, um zu erkennen, daß die Usninsäure kein konstanter Bestandteil der *Evernia divaricata* ist.

Im vorigen Jahre fand ich diese Flechte auf dem Sommerberg bei Wildbad, in einer Höhe von 750 m auf Fichten. Die auf das peinlichste durchgeführte Untersuchung derselben ergab zwar Divaricatsäure, dagegen nicht die geringste Spur Usninsäure.

Evernia illyrica, Zahlbruckner.

Die analytischen Resultate, welche Zopf[4]) bei der Untersuchung dieser Flechte erhielt, bestimmten Zahlbruckner hauptsächlich, diese Flechte als eine Subspezies der *E. divaricata* zu betrachten, die derselbe *Evernia illyrica* nannte. Als das wichtigste Merkmal für diese Flechte ist, daß sich deren Thallus durch Kaliumhydroxyd gelb färbt, bedingt dadurch, daß dessen Rindenschicht Atranorin enthält. Diese Färbung bleibt bei der *Evernica divaricata* aus, weil diese Flechte atranorinfrei ist. Indes ist ein solcher Unterschied doch problematisch; es mag in dieser Beziehung an die *Usnea hirta* erinnert werden, welche bald Atranorin enthält, bald keins. Daß das Fehlen von Usnin-

[1]) Ann. Chem. **317**, 137. [2]) Dies. Journ. [2] **65**, 550.
[3]) Zopf, Flechtenstoffe, **1907**, 353.
[4]) Ann. Chem. **336**, 54.

säure nicht für diese Flechte charakteristisch ist, wie im Gegenteil Zopf behauptete, ergibt sich aus dem vorhergehenden Abschnitt über *Ev. divaricata*. Meines Erachtens ist auch die *Evernia illyrica* nichts weiter als eine robuste Form der *Evernia divaricata*. In solcher Form traf ich die *Evernia divaricata* bei Schattenlagant (Scesaplanagebiet) an, freilich dort atranorinfrei.

Eine größere Menge (665 g) dieser Flechte verdanke ich nun dem Autor dieser Spezies, Hrn. Dr. A. Zahlbruckner, welche im „Trnovaner Walde" bei Görz gesammelt wurde. Die Flechte wurde in üblicher Weise mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit wäßriger Kaliumbicarbonatlösung wiederholt und so lange gewaschen, bis letztere aus der Ätherlösung nichts mehr aufnahm und dann die Ätherlösung durch Destillation auf wenige Kubikzentimeter konzentriert. Aus dem dabei bleibenden grünlichen Rückstande konnten 3,55 g Atranorin = 0,53 % abgeschieden werden, während Zopf den Gehalt dieser Flechte zu nahezu 0,5 % fand.

Aus der Kaliumbicarbonatlösung wurde andererseits die Divaricatsäure durch Salzsäure abgeschieden und dieselbe sofort in Äther übergeführt, der sie bei der Destillation als einen grünlichweißen kristallinischen Rückstand zurückließ. Dieser Rückstand wurde fein zerrieben, mit Wasser erwärmt und mit n/2-Natronlauge bis zur deutlich basischen Reaktion versetzt, wobei sich die Masse in einen Brei feiner Kristalle verwandelte. Diese Masse wurde einige Stunden lang einer Temperatur von etwa 5° ausgesetzt, dann die Mutterlauge, welche dunkel gefärbt war, zunächst abgesaugt und schließlich abgepreßt. Der Preßkuchen wurde sodann in der geringsten Menge heißen Wassers gelöst, worauf die noch ziemlich gefärbte Lösung beim Erkalten zu einer dichten Masse erstarrte. Nach 24 Stunden wurden die Kristalle von der Mutterlauge durch Absaugen und Abpreßen getrennt und dieselben durch zweimaliges Umlösen aus heißem Wasser vollkommen weiß und rein erhalten. Aus diesem in Wasser gelösten Salze wurde die Säure durch Salzsäure abgeschieden und dann noch aus verdünntem heißen Alkohol umkristallisiert. Die so erhaltene Säure diente zur Analyse I. Das Studium der Spaltung dieser Säure ließ es wahrscheinlich erscheinen, daß diese Säure nicht nach der Formel $C_{22}H_{26}O_7$ zusammengesetzt sei, wie bisher von mir angenommen wurde,

sondern nach $C_{21}H_{24}O_7$. Um darüber Gewißheit zu erhalten, wurde bei einer Neudarstellung das Umkristallisieren der Säure, welches möglicherweise eine Veränderung derselben, wenn auch nur partiell, bedingte, ganz ausgeschaltet, indem das Natriumsalz (1 Teil) in heißem Wasser (30 Teile) gelöst in das gleiche Volumen heißen Eisessigs eingetragen wurde, wobei die Divaricatsäure sofort als eine blendend weiße Kristallmasse erhalten wurde (Analyse II).

In beiden Fällen zeigte die lufttrockene Säure weder im Exsikkator, noch bei 100° irgend einen Verlust. Es gaben

I. 0,217 g Substanz, im Exsikkator getrocknet, beim Verbrennen 0,519 g CO_2 und 0,1255 g H_2O.

II. 0,202 g Substanz, im Exsikkator getrocknet, beim Verbrennen 0,4815 g CO_2 und 0,1135 g H_2O.

III. 0,164 g Säure, aus dem Baryumsalz dargestellt und bei 100° getrocknet, mit HJ 0,0905 g AgJ.

Mittlerweile hat Zopf diese Säure analysieren lassen, gibt dafür die Formel $C_{21}H_{24}O_7$ und hält sie für wahrscheinlich identisch mit dem Äthylester der Barbatinsäure.

In der nachstehenden Zusammenstellung gebe ich die Berechnung nach beiden Formeln, sowie die bis jetzt erhaltenen, bzw. bekannt gewordenen Analysenwerte.

	Berechnet für		Hesse			Zopf	
	$C_{22}H_{26}O_7$:	$C_{21}H_{24}O_7$:	früher:	jetzt:			
C	65,63	64,91	65,73	65,23	65,00 —	64,92	64,89 %
H	6,51	6,20	6,47	6,47	6,28 —	6,52	6,35 „
OCH_3	7,71	7,99	7,32	—	— 7,31	—	— „.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung durch Neutralisation der Säure mit n/2-Natronlauge wurde $M = 403$ gefunden, durch Siedepunktserhöhung der betreffenden Auflösung in Aceton = 391. Zopf führt zwei Siedepunktsbestimmungen für Auflösungen der Säure in Aceton an, welche $M = 378{,}5$ und 367,3, im Mittel 372,9 ergaben. Nach der ersteren Formel berechnet sich $M = 402{,}20$, nach der zweiten = 388,19.

Die Divaricatsäure bildet nach dem obenangegebenen zweiten Verfahren dargestellt eine lockere, aus zarten weißen seideglänzenden Nadeln bestehende Masse und schmilzt in dieser Form, wie gewöhnlich erhitzt, bei 136°—137° ohne zu schäumen, dagegen schmilzt die durch Kristallisation aus Alkohol in mehr kompakteren Nadeln erhaltene Säure meist schon bei

133°—135°. Bei langsamem Erhitzen erniedrigt sich der Schmelzpunkt in beiden Fällen auf etwa 128°. In allen Fällen bildet die Schmelze nach einiger Zeit eine opake Masse, in der nur ganz selten Kristalle entstehen. Wird die Säure über 137° hinaus erhitzt, so tritt gegen 145° Schäumen und Entwicklung von CO_2 ein.

Die Divaricatsäure ist unlöslich im Wasser, löst sich aber bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht in Äther, Alkohol oder Aceton, mäßig auch in Benzol und Chloroform, aber reichlich in beiden letzten Solvenzien beim Erwärmen. Eisessig sowie 60prozent. Alkohol lösen beim Erwärmen leicht und scheiden beim Erkalten die Säure zum größeren Teil wieder ab. Benzin löst selbst beim Kochen nur wenig, nicht Petroläther. Die alkoholische Lösung der Divaricatsäure rötet blaues Lackmuspapier und gibt mit wenig Eisenchlorid violette Färbung, dagegen keine Färbung mit Chlorkalklösung. Vollkommen gereinigt zeigt die Säure beim Kauen zunächst keinen Geschmack, dann macht sich ein sehr schwach bitterer Geschmack bemerkbar, dem bald ein Stechen und Kratzen, sowie Hustenreiz folgt.

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Säure bei gewöhnlicher Temperatur farblos, nicht gelb, wie Zopf angibt; beim Erwärmen wird die Lösung allmählich grünlichschwarz.

Kali- und Natronlauge, Ammoniak, Kaliummono- und bicarbonat lösen die Säure farblos, jedoch wird die Lösung in den vier ersten Solvenzien an der Luft bald rot, insbesondere beim Erwärmen. Auch verdünnte Soda- und Natriumbicarbonatlösungen lösen die Säure, jedoch erfolgt nicht selten Abscheidung von kristallisiertem divaricatsaurem Natrium. Schon ein mäßiger Überschuß aller dieser Solvenzien bedingt mehr oder weniger eine Zersetzung der Säure, namentlich beim Erwärmen. Wird die Säure z. B. mit einem Überschuß von Kalilauge erwärmt, so zersetzt sie sich binnen wenigen Minuten in Divaricatinsäure, Divarin und Kohlensäure.

Auch durch konzentrierte Jodwasserstoffsäure wird die Säure rasch zersetzt, wobei sich Jodmethyl, Kohlensäure und Divarin (nicht Orcin, wie es anderen Orts irrtümlich heißt)[1]) bilden.

[1]) Biochemisches Handlexikon 7, 69.

Salze der Divaricatsäure. Die Divaricatsäure ist einbasisch und wird dementsprechend von 1 Mol. NaHO neutralisiert; jedoch wird der Neutralitätspunkt eher etwas zu hoch gefunden, weil sich die Säure in geringer Menge im Natriumsalze löst. Infolge des Gehaltes an freien Hydroxylen vermag die Säure auch basische Salze zu bilden.

Im folgenden gebe ich die Berechnung nach den beiden Formeln $C_{22}H_{25}O_7M$ und $C_{21}H_{23}O_7M$.

Das Kaliumsalz, durch Sättigen der Säure in alkoholischer Lösung mit Kalilauge erhalten, bleibt beim Verdunsten der Lösung als ein kristallinischer Rückstand zurück, löst sich sehr leicht in Wasser, vermag nicht daraus zu kristallisieren.

Das Natriumsalz, durch Neutralisation der in warmem Wasser suspendierten Säure mit n/2-Natronlauge erhalten, kristallisiert sofort beim Erkalten in langen farblosen Nadeln, welche sich sehr leicht in warmem Wasser und in Alkohol, wenig in kaltem Wasser lösen.

0,319 g lufttrockne Substanz gaben bei 120° 0,0405 g H_2O und beim Verbrennen 0,046 g SO_4Na_2.

0,310 g lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,041 g H_2O und beim Verbrennen 0,046 g SO_4Na_2.

0,3769 g lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0415 g H_2O und beim Verbrennen 0,0538 g SO_4Na_2.

	Berechnet für $C_{22}H_{25}O_7Na + 3\frac{1}{2}H_2O$:	$C_{21}H_{25}O_7Na + 3\frac{1}{2}H_2O$:	
Na	4,72		4,84 %
$3\frac{1}{2}H_2O$	12,94		13,32 „
	Gefunden:		
Na	4,71	4,81	4,64 %
$3\frac{1}{2}H_2O$	12,72	13,22	12,89 „

Das neutrale Baryumsalz wird durch Vermischen der heißen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit Chlorbaryumlösung erhalten. Dabei tritt zunächst stark milchige Trübung der Lösung und bald die Abscheidung des Baryumsalzes in kleinen weißen Nadeln ein. Dasselbe ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem Wasser.

0,356 g lufttrockne Substanz gaben bei 120° 0,0370 g H_2O und beim Verbrennen 0,0805 g SO_4Ba.

0,320 g lufttrockne Substanz gaben beim Verbrennen 0,072 g SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_{22}H_{25}O_7)_2Ba+6H_2O$:	Berechnet für $(C_{21}H_{23}O_7)_2Ba+6H_2O$:	Gefunden:	
Ba	13,11	13,47	13,30	13,23 %
$6H_2O$	10,31	10,59	10,39	— „ .

Wird die Säure in einem Überschuß von Ammoniak gelöst und dazu sofort Chlorbaryumlösung gebracht, so erfolgt eine harzige Fällung, welche sich aber rasch in kleine farblose Nädelchen umsetzt: es ist das ein basisches Baryumsalz; dasselbe ist unlöslich in kaltem Wasser.

0,3265 g lufttrockne Verbindung gaben bei 120° 0,022 g H_2O und beim Verbrennen 0,1395 g SO_4Ba.

	Berechnet für $C_{22}H_{24}O_7Ba+2H_2O$:	Berechnet für $C_{21}H_{22}O_7Ba+2H_2O$:	Gefunden:
Ba	23,95	24,55	24,87 %
$2H_2O$	6,28	6,44	6,73 „ .

Calciumsalz. Beim Vermischen der heißen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit Chlorcalciumlösung erfolgt zunächst milchige Trübung der Lösung, die sich aber bald unter Bildung von kleinen weißen Nadeln aufhellt. Das Salz ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem Wasser.

0,347 g lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,027 g H_2O und beim Verbrennen 0,0525 g SO_4Ca.

	Berechnet für $(C_{22}H_{25}O_7)_2Ca+4H_2O$:	Berechnet für $(C_{21}H_{23}O_7)_2Ca+4H_2O$:	Gefunden:
Ca	4,37	4,46	4,47 %
$4H_2O$	7,88	8,03	7,84 „ .

Kupfersalz. Beim Vermischen der schwach erwärmten wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit einer wäßrigen Lösung von Kupfervitriol entsteht ein klumpiger blaugrüner Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser. Das lufttrockene Salz verliert etwa die Hälfte seines Wassergehaltes im Exsikkator, den Rest bei 80°. Gegen 100° schmilzt es und wird grünlichschwarz.

0,280 g Salz gaben bis 80° 0,025 g H_2O ab und dann beim Verbrennen 0,024 g CuO.

0,3125 g Salz wurden erst bis auf 80°, dann auf 100° erhitzt, wobei 0,030 g H_2O und beim Verbrennen 0,0265 g CuO erhalten wurden.

	Berechnet für $(C_{22}H_{25}O_7)_2Cu+5H_2O$:	Berechnet für $(C_{21}H_{23}O_7)_2Cu+5H_2O$:	Gefunden:	
CuO	8,32	8,57	8,57	8,48 %
$5H_2O$	9,21	9,70	8,98	9,60 „ .

Silbersalz. Die wäßrige auf 50° erwärmte Lösung des Natriumsalzes wurde mit (1,1 Mol.) Silbersalpeter, in wenig Wasser gelöst, vermischt, wobei milchige Trübung der Lösung erfolgte, aus welcher Lösung sich nach wenigen Stunden ein flockiger weißer Niederschlag abschied, der unlöslich in kaltem Wasser war.

0,218 g Salz, bei 100° getrocknet, gaben beim Verbrennen 0,0452 g Ag.

	Berechnet für		Gefunden:
	$C_{22}H_{25}O_7Ag$:	$C_{21}H_{23}O_7Ag$:	
Ag	21,19	21,79	20,73 %.

Methylester. Derselbe wurde durch Behandlung des Natriumsalzes in methylalkoholischer Lösung mit einem kleinen Überschuß von Dimethylsulfat darzustellen versucht, allein nur Divaricatsäure erhalten.

Äthylester. Divaricatsaures Silber wurde in Alkohol verteilt mit einem kleinen Überschuß von Jodäthyl bei 55° behandelt. Die Lösung wurde nach 12 Stunden vom abgeschiedenen Jodsilber getrennt, bei 50° verdunstet und der Rückstand, in Äther gelöst, mit verdünnter wäßriger Lösung von Kaliumbicarbonat behandelt, wodurch eine kleine Menge Divaricatsäure, die sich bei fraglicher Reaktion gebildet hatte, beseitigt wurde. Der Äther hinterließ sodann bei seiner Verdunstung einen blaßgelben öligen Rückstand, welcher blaues Lackmuspapier anfänglich nicht merklich rötete, aber allmählich kristallisierte und damit stark saure Reaktion annahm. Die nach einer Woche gesammelten Kristalle erwiesen sich in der Hauptsache als aus Divaricatsäure bestehend, die offenbar entstand nach der Gleichung $C_{21}H_{23}O_7.C_2H_5 + H_2O = C_{21}H_{24}O_7 + C_2H_5.OH$.

Anhydrid. 1 Teil Säure wurde mit 4 Teilen Essigsäureanhydrid 4 Stunden lang auf 85° erhitzt, dann die klare Lösung in einem flachen Gefäß bei ca. 50° verdunsten gelassen, der Rückstand in Äther gelöst und darin mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat behandelt. Der Äther wurde sodann abdestilliert und der Rückstand, ein farbloser Firnis, im Exsikkator getrocknet. Dabei bildeten sich im Laufe mehrerer Monate in der Masse einige weiße Nadeln, welche aber, als die Masse auf 60° erwärmt wurde, wieder verschwanden. Bei letz-

terer Temperatur bildete diese Masse eine leicht bewegliche Flüssigkeit.

0,184 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,458 g CO_2 und 10,075 g H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{24}O_6$:	$C_{21}H_{22}O_6$:	Gefunden:
C	68,71	68,07	68,25 %
H	6,29	5,99	6,57 „ .

Das Anhydrid löst sich sehr leicht in Äther, Alkohol und Chloroform. Seine alkoholische Lösung reagiert sehr schwach sauer (wohl infolge von Hydration) und gibt mit wenig Eisenchlorid dunkel braunrote Färbung, keine Färbung dagegen mit Chlorkalklösung. In Natronlauge löst es sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch ziemlich leicht beim Erwärmen. Säuren erzeugen in dieser Lösung milchige Trübung und bilden sich schließlich weiße Flocken. Sodalösung löst das Anhydrid weder in der Kälte, noch beim minutenlangen Kochen.

Divaricatinsäure.

Ich habe früher[1]) schon angegeben, daß sich die Divaricatsäure beim Kochen mit Barythydrat zersetzt, wobei sich Baryumcarbonat bildet und eine Säure, welche in der Barytlösung gelöst bleibt und daraus durch Salzsäure gefällt werden kann. Ihre Formel vermutete ich zu $C_{11}H_{14}O_4$.

Später hat Zopf[2]) eine Zersetzung der Divaricatsäure in dieser Weise in Abrede gestellt, dagegen gefunden, daß sich diese Säure leicht beim Kochen mit Kalilauge zersetze, wobei sich Kohlendioxyd, Orcin und eine Säure bilde, die er Divaricatinsäure nennt. Diese Säure ist nun nichts anderes als die von mir schon durch Baryumhydroxyd erhaltene Säure; der bezügliche Mißerfolg Zopfs wurde offenbar dadurch bedingt, daß die Divaricatsäure mit einem Überschuß von Barytwasser nur einige Minuten lang gekocht wurde, während wegen der Schwerlöslichkeit der dabei zunächst entstehenden Baryumverbindung in Barytwasser mindestens ein halbstündiges Kochen erforderlich ist. Aber auch dann ist meist noch ein Anteil Divaricatsäure unzersetzt, der in Form ihres Baryumsalzes dem

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 245.
[2]) Ann. Chem. 300, 353.

kohlensauren Baryum, das sich bei fraglicher Spaltung bildet, beigemischt bleibt.

In meinen jetzigen bezüglichen Versuchen bin ich übrigens von dem divaricatsauren Natrium ausgegangen, weil sich dasselbe leicht in Wasser löst und deshalb den Verlauf der Reaktion gut zu beobachten gestattet.

Wird dieses Salz in 100 Teilen Wasser gelöst, zu der heißen Lösung eine äquivalente Menge Chlorbaryum, dann noch 4 Teile Barythydrat, in Wasser gelöst, gebracht und nun eine halbe Stunde lang gekocht, so befindet sich dann in der Lösung eine ansehnliche Menge Divaricatinsäure, welche daraus durch Salzsäure gefällt werden kann. Einfacher ist jedoch, 1 Teil Salz in 100 Teilen Wasser zu lösen, dazu n/2-Kaliumhydroxydlösung (2KOH) zu bringen und eine Viertelstunde lang bei Luftabschluß zu kochen. Die anfänglich rötlich werdende Lösung wird allmählich heller an Farbe und gibt dann auf Zusatz von Salzsäure einen flockigen Niederschlag von Divaricatinsäure. Wird anstatt Kalilauge Ammoniaklösung (4—6 NH_3) genommen, so verläuft die Reaktion insofern anders, als nach etwa 5 Minuten die Lösung milchig trübe wird und sich allmählich ein rötliches Öl abscheidet; in der Lösung erzeugt dann Salzsäure ebenfalls eine Fällung von Divaricatinsäure. Anstatt Ammoniak läßt sich auch Soda nehmen; wird zu der Lösung von 1 g Natriumsalz in 100 g Wasser 0,5 g kalzinierte Soda gegeben und gekocht, so trübt sich sehr bald die Lösung und scheidet sich ein Öl ab; dann erzeugt Salzsäure in der Lösung ebenfalls eine Fällung von Divaricatinsäure.

Übrigens ist zur fraglichen Spaltung gar nicht ein Kochen der Lösung notwendig; dieselbe wird schon erreicht, wenn eine Auflösung von 1 Teil Natriumsalz in 100 Teilen Wasser mit 1 Mol. KOH vermischt 48 Stunden lang im verschlossenen Gefäß bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wird. Wird eine solche Mischung einige Stunden lang auf 50° erwärmt, so erfolgt die vollständige Zersetzung der Divaricatsäure schon binnen 24 Stunden.

Die so in verschiedener Weise erhaltene Spaltungssäure wird zweckmäßig in Äther gelöst, diese Lösung mit Tierkohle behandelt und der Äther dann abdestilliert, wobei ein schön kristallisierter Rückstand hinterbleibt, der in wenig heißem Alkohol

gelöst, dann auf Zusatz von heißem Wasser die Divaricatinsäure abscheiden läßt, während die eventuell vorhandene Divarsäure (s. d.) in Lösung bleibt. Die Divaricatinsäure wird sodann durch Umkristallisieren aus verdünnter heißer Essigsäure vollends gereinigt und so in prächtigen, oft zollangen Nadeln erhalten.

Die Divaricatinsäure kristallisiert wasserfrei und zeigt bei 100° keinen Verlust, noch sonst eine Veränderung. Wenn Zopf[1]) angibt, daß seine als Divaricatinsäure bezeichnete Substanz bei 100° zu einem rotbräunlichen Körper zusammenschmolz, so daß das ganze Material dadurch für die Elementaranalyse verloren ging, so beweist diese Angabe, daß ihm eine recht unreine Substanz vorlag.

Die Divaricatinsäure besitzt die Formel $C_{11}H_{14}O_4$, die ich für dieselbe vor langer Zeit schon vermutete, und ist diese als $C_9H_9(OH)(OCH_3).COOH$ aufzufassen.

I. 0,2022 g, im Exsikkator getrocknet, gaben 0,465 g CO_2 und 0,121 g H_2O.
0,2275 g, im Exsikkator getrocknet, gaben nach Zeisels Verfahren 0,2305 g AgJ.

II. 0,2245 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,512 g CO_2 u. 0,1345 g H_2O.
0,2195 g, bei 100° getrocknet, gaben nach Zeisels Verfahren 0,2165 g AgJ.

III. 0,1870 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,4325 g CO_2 u. 0,112 g H_2O.

IV. 0,2088 g, im Exsikkator getrocknet, gaben 0,4805 g CO_2 und 0,1285 g H_2O.
0,2185 g, im Exsikkator getrocknet, gaben nach Zeisels Verfahren 0,226 g AgJ.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_4 = C_{10}H_{11}O_3.OCH_3$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	62,82	62,71	62,64	63,07	62,76 %
H	6,71	6,69	6,71	6,71	6,89 „
OCH_3	14,76	13,36	13,03	—	13,66 „.

Die Divaricatinsäure ist somit isomer zu der Santhomsäure[2]); sie unterscheidet sich von der letzteren insbesondere durch ihren Schmelzpunkt und ihr Verhalten in alkoholischer Lösung zu Eisenchlorid und Chlorkalklösung, indem die Lösung der Divaricatinsäure sich mit Eisenchlorid violett färbt, mit Chlorkalklösung keine Färbung gibt.

[1]) Zopf, Flechtenstoffe 1907, 251.
[2]) Hesse, Dies. Journ. [2] 73, 126.

Beide Säuren schäumen lebhaft beim Schmelzen, indes liegt der Schmelzpunkt der Divaricatinsäure bei 149°, jener der Santhomsäure bei 166°.

Die Divaricatinsäure bildet lange, farblose glasglänzende Prismen, die sich bei 100° und mehr Grad nicht verändern, erst gegen 146° zu sintern beginnen, ohne sich dabei zu färben, und bei 149° unter heftigem Schäumen schmelzen. Die Säure löst sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Äther, Chloroform, Alkohol, Aceton und Eisessig; werden letztere drei Lösungen erwärmt und noch mit etwa dem gleichen Volumen heißen Wassers vermischt, so schießt die Säure daraus in sehr langen Prismen an. Auch Benzol löst die Säure in der Kälte ziemlich leicht, weniger Ligroin; beim Erwärmen ist aber die Säure in diesen Solvenzien leichtlöslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in kleinen weißen Nadeln ab. Kaltes Wasser löst wenig, reichlich dagegen kochendes Wasser, aus welchem sich die Säure beim Erkalten in langen Nadeln abscheidet.

Die Divaricatinsäure entwickelt beim Kauen zunächst keinen Geschmack, bald tritt aber ein stechender und kratzender Geschmack ein, der zum Husten reizt. Einen bitteren Geschmack, den Zopf an dieser Säure bemerkt haben will, besitzt dieselbe in reiner Form nicht.

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Divaricatinsäure bei gewöhnlicher Temperatur leicht und farblos; beim Erwärmen färbt sich aber diese Lösung allmählich grünlichschwarz.

Ätzalkalien, sowie deren Monocarbonate lösen die Säure in der Kälte leicht und farblos und entfärben sich diese Lösungen auch beim Kochen nicht; schwieriger löst sich dagegen diese Säure in den kalten wäßrigen Lösungen der Alkalicarbonate. Ammoniak löst leicht und gibt darin Chlorbaryumlösung (im Gegensatz zu der Divaricatsäure) keine Fällung.

Wird die Säure mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. erhitzt, so bilden sich Kohlendioxyd und Jodmethyl, welche entweichen, und Divarin, das im Rückstande bleibt.

Salze der Divaricatinsäure. Durch Neutralisation der Divaricatinsäure in acetonischer Lösung mit n/10-NH_3 wurde $M = 219$ (ber. 210,11) gefunden; die Säure ist somit einbasisch. Gleichwohl vermag diese Säure infolge des Gehalts von freien Hydroxylen mit Basen auch basische Verbindungen einzugehen.

Baryumsalz, normales, wird durch vorsichtige Neutralisation der Säure mit Barytwasser erhalten. Beim Verdunsten dieser Lösung scheidet sich dann schließlich das Baryumsalz in weißen Nadeln ab, welche sich in kaltem Wasser sehr leicht lösen.

Das Salz enthält 2 Mol. Kristallwasser, jedoch läßt sich dasselbe im Exsikkator nicht vollständig austreiben, und wird das Salz dann auf 90° erhitzt, so zersetzt es sich und bildet schließlich eine schwarze Schmelze.

0,2505 g lufttrocknes Salz gaben beim Verbrennen 0,0998 g SO_4Ba.
0,0908 g lufttrocknes Salz gaben im Exsikkator 0,0043 g H_2O und beim Verbrennen 0,0365 g SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_{11}H_{13}O_4)_2Ba + 2H_2O$:	Gefunden:	
Ba	23,22	23,46	23,70 %
$2H_2O$	6,09	—	4,73 „.

In der kalten wäßrigen Lösung erzeugt Barytwasser eine käsige Fällung, welche bald kristallinisch wird. Wird die heiße Lösung mit Barytwasser vermischt, so scheidet sich fast sofort das basische Baryumsalz der Divaricatinsäure in weißen Nadeln ab, die sich kaum in kaltem Wasser, ziemlich in heißem Wasser lösen.

Silbersalz. In der wäßrigen Lösung des normalen Baryumsalzes gibt die wäßrige Lösung von Silbersalpeter sofort einen weißen dichten flockigen Niederschlag, der anfänglich amorph, bald kristallinisch wird. Ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser.

0,2378 g, bei 100° getrocknet (wobei kein Verlust stattfand), gaben 0,0812 g Ag.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_4Ag$:	Gefunden:
Ag	34,04	34,14 %.

Äthylester. Das Silbersalz wird mit Jodäthyl in alkalischer Lösung 24 Stunden lang bei 50° behandelt. Dann wird die Lösung für sich verdunstet, der Rückstand in Äther aufgenommen, dieser mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, solange dieselbe noch (regenerierte) Divaricatinsäure aufnimmt, und dann verdunstet. Bildet zarte weiße lange Nadeln, löst sich leicht in Äther und Alkohol, nicht in Wasser. Seine alkoholische Lösung zeigt mit wenig Eisenchlorid violette Färbung. Schmilzt bei 41°.

0,1389 g, im Exsikkator getrocknet, gaben 0,334 g CO_2 u. 0,0975 g H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_4.C_2H_5$:	Gefunden:
C	65,50	65,58 %
H	7,62	7,85 „.

Divarsäure.

Bei der Spaltung der Divaricatsäure durch Alkalien in der Wärme entsteht neben der Divaricatinsäure Divarsäure, die aber sofort in Kohlendioxyd und Divarin zersetzt wird. Um diese Säure zu erhalten, ist daher die Anwendung einer größeren Erwärmung der Lösung zu vermeiden. Man erhält nun diese Säure, allerdings auch nur in verhältnismäßig kleiner Menge, wenn das divaricatsaure Natrium in wäßriger Lösung mit der gleichen äquivalenten Menge Ammoniak, Kalium- oder Natriumhydroxyd oder auch mit dem halben Gewicht wasserfreier Soda versetzt wird und diese Lösungen 48 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen werden. Um eventuell noch vorhandene Divaricatsäure zu beseitigen, werden diese Lösungen mit Salzsäure neutralisiert und dann mit Chlorbaryumlösung vermischt, wobei die etwa noch vorhandene Divaricatsäure in Form ihres Baryumsalzes zur Abscheidung gelangt. Die sodann klar filtrierten Lösungen werden mit Salzsäure ausgefällt, wobei Divaricatin- und Divarsäure in der Hauptsache abgeschieden werden, welche durch Umkristallisieren aus verdünntem heißen Alkohol zu trennen sind. Dabei bleibt die Divarsäure in der Lösung, bei deren Verdunstung sie sich in Kristallen abscheidet, welche durch Umlösen in heißem verdünnten Alkohol zu reinigen sind.

Die Divarsäure kristallisiert wasserfrei, zeigt daher bei 100° keinen Verlust.

0,1337 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,2976 g CO_2 und 0,0737 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4$:	Gefunden:
C	61,19	60,70 %
H	6,16	6,16 „.

Die Divarsäure löst sich leicht in Äther, Aceton und Alkohol, etwas auch in heißem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser, und kristallisiert aus Äther beim Verdunsten in kleinen weißen Nadeln, aus Aceton auch in kleinen weißen Blättchen. Dieselbe schmilzt bei 169° unter Entwicklung von Kohlen-

dioxyd. Ihre alkoholische Lösung rötet blaues Lackmuspapier und gibt mit wenig Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung, mit wenig Chlorkalklösung rotviolette bis blutrote Färbung. Ein Überschuß von Chlorkalklösung läßt letztere Färbung verblassen. Die Säure enthält kein Methoxyl. Wird dieselbe mit Wasser gekocht, so entweicht Kohlendioxyd und befindet sich dann Divarin in der Lösung. In verdünnter Kalilauge löst sich die Divarsäure bei Luftabschluß farblos, bei Luftzutritt wird jedoch diese Lösung rasch rot, namentlich beim Kochen. Ammoniak löst die Säure zwar leicht und farblos, allein an der Luft wird diese Lösung ebensoleicht rot gefärbt wie die vorgenannte. Mit Chlorbaryum gibt letztere Lösung anfänglich keinen Niederschlag, nach kurzer Zeit aber einen Niederschlag von Baryumcarbonat. Barytwasser löst die Säure leicht und farblos, sehr bald trübt sich aber diese Lösung, indem sich Baryumcarbonat abscheidet. Beim Erwärmen dieser Lösung auf etwa 60° findet sogleich völlige Zersetzung der Säure in Kohlendioxyd und Divarin statt.

Von der Darstellung von Salzen der Divarsäure mußte wegen Mangel an Substanz abgesehen werden.

Divarin.

Das Divarin entsteht bei der Einwirkung von Kalilauge auf Divaricatsäure unter gleichzeitiger Bildung von Divaricatinsäure, aus letzterer durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. und durch Zersetzung der Divarsäure beim Kochen mit Wasser, Ätzalkalien oder Barytwasser. Dasselbe ist ein Phenol.

Zopf sprach dieses Phenol zuerst[1]) als Orcin an, später[2]) sollte dieser Körper farblose Nadeln bilden, die verschieden von den Kristallen des Orcins seien. Ich habe mich davon überzeugt, daß man nach den Angaben von Zopf nicht Divarin erhält, sondern Divaricatinsäure, die infolge des Anhaftens von Divarin, das Zopf als rotgelbe Schmiere erhielt, eine Färbung mit Chlorkalklösung gab. Die Divaricatinsäure ist, wie ich oben zeigte, nicht unlöslich in Wasser. Wird daher die

[1]) Ann. Chem. **300**, 353.
[2]) Zopf, Flechtenstoffe, **1907**, S. 251.

kalische Reaktionsflüssigkeit, wie sie Zopf erhielt, mit Salzsäure übersättigt, so fällt zwar die Hauptmenge der Divaricatinsäure aus, der Rest derselben geht aber an Äther über, wenn die betreffende Lösung mit Äther ausgeschüttelt wird, und kristallisiert dann aus dem rotgelben Rückstande aus. Um daher diese Säure zu beseitigen, hat man nur nötig, die ätherische Lösung mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gründlich zu waschen; dann bleibt bei der Destillation der ätherischen Lösung ein rotgelber öliger Rückstand, der, wenn nicht über den Siedepunkt des Äthers erhitzt, rasch kristallisiert. Wird die Divaricat- oder Divaricatinsäure nach dem Verfahren von Zeisel mit Jodwasserstoffsäure behandelt, so bleibt das Divarin im Reaktionskölbchen zurück und läßt sich der betreffenden Lösung durch Äther entziehen. Der Äther wird hierauf zur Entfernung von freiem Jod mit Natriumbisulfitlösung gewaschen und dann bis auf ein kleines Volumen abdestilliert. Die restliche Lösung wird sodann freiwillig bei niederer Temperatur verdunsten gelassen, wobei das Divarin zunächst als Öl zurückbleibt, das sich aber bald in hübsche Kristalle umlagert.

Das so erhaltene Divarin wird durch Umlösen aus Äther unter Behandlung mit etwas Tierkohle rein erhalten und bildet nun schwach rötliche Nadeln, welche Kristallwasser enthalten, das zum Teil bei gewöhnlicher Temperatur im Exsikkator, vollständig bei 100° entweicht.

0,4985 g lufttrockne Substanz gaben im Exsikkator 0,045 g ab, dann bei 100° noch 0,0055 g H_2O.

0,166 g, bei 100° getrocknete Substanz, gaben 0,434 g CO_2 und 0,1205 g H_2O.

Daraus folgt für das kristallwasserhaltige Divarin die Formel $C_9H_{12}O_2 + H_2O$, für das wasserfreie $C_9H_{12}O_2$.

	Berechnet für $C_9H_{12}O_2 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	10,59	10,13 %.
	$C_9H_{12}O_2$:	
C	71,07	70,93 %
H	7,96	8,07 „.

Das Kristallwasser enthaltende Divarin schmilzt bei 44° und verliert dabei Wasser, das fast vollständig entweicht, wenn diese Verbindung in den Exsikkator einige Stunden lang bei

gewöhnlicher Temperatur gestellt wird, wobei es zu einer gelbroten Masse schmilzt, die allmählich zäh und nahezu fest wird. Heißes Benzol nimmt das entwässerte Divarin leicht auf und hinterläßt es beim Verdunsten in schwach rötlichen Nadeln, welche bei 82° schmelzen. In höherer Temperatur destilliert das Divarin unverändert; es bildet zunächst ein flüssiges farbloses Destillat, das bald kristallinisch erstarrt. Das Divarin löst sich leicht in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol und Eisessig, kaum in kaltem, mäßig in heißem Wasser. Beim Erkalten der heißen wäßrigen Lösung scheidet es sich als Öl ab.[1]) Seine alkoholische Lösung reagiert neutral und färbt sich mit wenig Eisenchlorid violett, mit wenig Chlorkalklösung bläulich blutrot; ein weiterer Zusatz von Chlorkalklösung entfärbt die Lösung.

Kalilauge und Ammoniak lösen das Divarin leicht, jedoch mit rötlicher Farbe, die an der Luft allmählich in Dunkelrot übergeht; aus der konzentrierten heißen ammoniakalischen Lösung scheidet es sich beim Erkalten zum Teil als rotes Öl ab. Sodalösung nimmt es bei gewöhnlicher Temperatur in geringem Maße auf, leichter aber beim Erwärmen, woraus es sich beim Erkalten in kleinen Öltröpfchen abscheidet. Vanillinschwefelsäure löst es beim Erwärmen mit kirschroter Farbe und scheidet bald einen kirschroten Niederschlag in reichlicher Menge ab.

Wird es mit dem gleichen Gewicht frisch geschmolzenem Natriumacetat und dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid 20 Minuten lang auf 85° erhitzt, so geht es in Diacetyldivarin über. Die Masse wird auf einem Uhrglase bei 55° nach dem Befeuchten mit etwas Wasser ausgetrocknet, mit Äther dann ausgezogen, dieser mit wenig Kaliumbicarbonatlösung gewaschen und nun verdunstet, wobei ein stark lichtbrechendes, schwach gelbliches Öl zurückbleibt, das bei etwa 10° in weißen Schüppchen kristallisiert, die aber bei 12°—15° wieder schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in Äther,

---

[1]) Die von Zopf (Flechtenstoffe, S. 251) durch Umkristallisieren aus möglichst kleiner Menge heißen Wassers in kleinen farblosen Prismen erhaltene Substanz war kein Divarin, sondern Divaricatinsäure, der offenbar Divarin anhaftete.

Chloroform, Aceton und Alkohol, nicht in Wasser. Seine alkoholische Lösung reagiert neutral und wird weder durch Eisenchlorid, noch durch Chlorkalklösung gefärbt. Kalilauge löst es allmählich und zersetzt es in Divarin und Essigsäure.

0,2365 g im Exsikkator getrocknete Substanz gaben 0,5705 g CO_2 und 0,144 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{10}(C_2H_3O)_2O_2$:	Gefunden:
C	66,06	65,79 %
H	6,82	6,81 „ .

Aus dem vorstehenden ergibt sich, daß die Zersetzung der Divaricatsäure und der daraus hervorgegangenen Säuren wie folgt statthat:

$$\underset{\text{Divaricatsäure}}{C_{21}H_{24}O_7} + H_2O = \underset{\text{Divaricatinsäure}}{C_{11}H_{14}O_4} + \underset{\text{Divarsäure.}}{C_{10}H_{12}O_4}$$

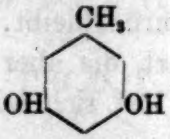
$$\underset{\text{Divaricatsäure}}{C_{21}H_{24}O_7} + H_2O + HJ = 2\,\underset{\text{Divarin.}}{C_9H_{12}O_2} + 2\,CO_2 + CH_3J.$$

$$\underset{\text{Divaricatinsäure}}{C_{11}H_{14}O_4} + HJ = \underset{\text{Divarin.}}{C_9H_{12}O_2} + CO_2 + CH_3J$$

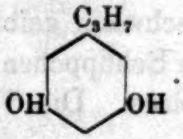
$$\underset{\text{Divarsäure}}{C_{10}H_{12}O_4} = \underset{\text{Divarin.}}{C_9H_{12}O_2} + CO_2$$

Was nun das Divarin betrifft, so reiht sich dasselbe an das Orcin an und enthält wie dieses zwei Hydroxylgruppen, dagegen anstatt eines Methyls Propyl. Daß das Divarin dem Orcin ähnlich konstituiert sein muß, dafür spricht sein Verhalten zu Vanillinschwefelsäure und zu Wasser, mit welch letzterem es gleich dem Orcin ein Hydrat bildet. Ich trage daher kein Bedenken, das Propyl als n-Propyl und das Divarin als n-Propylresorcin anzusprechen. Dementsprechend würde sein

Orcin:

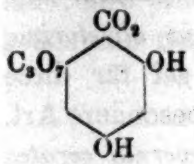


Divarin:

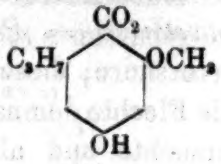


Hieraus ergibt sich entsprechend der Orsellinsäure usw. für die

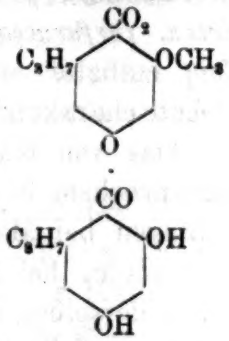
Divarsäure



Divaricatinsäure



Divaricatsäure



Die Divaricatsäure entspricht vollkommen der Evernsäure; es ist daher in hohem Grade die Tatsache von Interesse, daß zwei verwandtlich ähnliche Flechten, die *Evernia prunastri* und *E. divaricata* bzw. *E. illyrica*, Säuren erzeugen, die sehr ähnlich zueinander sind und ebenfalls eine Verwandtschaft zueinander erkennen lassen.

Evernia furfuracea L.

Wie ich in einer früheren Mitteilung anführte, ist diese Flechte polymorph und bietet daher den Anreiz, diese Spezies als Sammelspezies zu betrachten und sie dann in Subspezies oder selbst in Arten zu zerlegen. Zopf[1]) bezeichnet diese vermeintliche Sammelspecies mit *Pseudevernia* und unterscheidet dann die „Arten" *Ps. furfuracea*, *Ps. ceratea*, *Ps. isidiophora*, *Ps. soralifera*, *Ps. ericetorum* und *Ps. olivetorina*, während Elenkin[2]) diese „Arten" wieder in *Evernia furfuracea* (*L.*) zusammenfaßt. In chemischer Beziehung sind allerdings einige Unterschiede zu verzeichnen, insofern als die *Evernia furfuracea var. ceratea* aus dem Küstengebiet Physodylsäure, die *Evern. furfuracea var. olivetorina* Olivetorsäure und die übrige *Ev. furfuracea*, abgesehen von Spuren anderer Säuren, dagegen Evernursäure enthält, allein nach den inzwischen von Rave[3]) mitgeteilten Untersuchungen müßte man annehmen, daß die *Evern. furfuracea var. ceratea* im Nordwesten Deutschlands keine Physodylsäure und die *Evern. furfuracea* (im Sinne Zopfs) keine

[1]) Beihefte zum botanischen Zentralblatt 14, Heft 1 (1903).

[2]) Bull. du Jard. Imp. Bot. de St. Pétersbourg, 5, 9 (1905).

[3]) Rave, Untersuchung einiger Flechten aus der Gattung *Pseudevernia*. Dissertation. Borna-Leipzig 1908.

Evernursäure produziere, sondern Farinaceasäure. Nur die *Evern. furfuracea var. olivetorina = Pseudevernia olivetorina, Zopf* enthalte stets Olivetorsäure; diese Säure sei für diese Flechte charakteristisch, die Flechte demnach eine besondere Art.

Das von Rave untersuchte und als *Pseudevernia ceratea* angesprochene Material stammte 1. aus der Rheinprovinz, von Büllingen bei Malmedy, auf Fichten gewachsen, 2. aus dem Sauerlande, bei Nordenau, ebenfalls auf Fichten gewachsen, 3. aus derselben Gegend, jedoch in einer Höhe von 700 m auf Birken gewachsen, und 4. aus der Eifel, bei Kyllburg, auf Buchen gewachsen. In bezug der *Evern. furfuracea* führt Rave an, daß diese Flechte nach Zopf im Tieflande wie in der Hügelregion an Kiefern, Fichten, Linden, Birken, Eichen und Buchen sehr häufig vorkomme, jedoch in Höhen von 1200 m aufwärts nicht mehr zu finden sei. Die von Rave untersuchte Flechte war bei Tecklenburg auf Kiefern gewachsen. Die fragliche Farinaceasäure, welche in dem von Rave untersuchten Material vorkommen soll, enthält nun bedeutend mehr Kohlenstoff und Wasserstoff als die Evernur- und Physodylsäure, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Evernursäure, $C_{24}H_{26}O_9$:	Physodylsäure, $C_{23}H_{26}O_8$:	Farinaceasäure, $C_{26}H_{32}O_8$:	Rave fand:	
C	62,85	64,15	66,07	65,51	65,67 %
H	5,71	6,09	6,77	6,85	6,90 „ .

Von den von mir untersuchten Proben *Evern. furfuracea*, worüber ich in dies. Journ. [2], 76, 13, berichtete, lieferte die 1905 bei Wildbad gesammelte eine Säure, welche 64,34% C und 6,08% H enthielt, die also wesentlich von der Evernursäure abwich, dagegen sich der Farinaceasäure näherte. Diese Säure bestand zu etwa $^1/_3$ aus Evernursäure. Fragliche Differenz bestimmte mich, diese Flechte an der gleichen Stelle zu sammeln, wo die frühere Flechte aufgenommen wurde. Die Darstellung der Säure erfolgte nach dem (a. a. O. S. 12 unter 2) angegebenen Verfahren. Die erhaltene Säure bildete weiße Nadeln vom Schmelzp. 200°.

0,228 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,5425 g CO_2 und 0,133 g H_2O.

Diese Säure gab in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid eine rein violette Färbung, wie Rave für seine Säure

fand; ihre prozentische Zusammensetzung näherte sich auch ganz bedeutend den von Rave gefundenen Werten:

	Rave:		Hesse:
C	65,51	65,67	64,88 %
H	6,85	6,92	6,52 „.

Bei der Titration dieser Säure in alkoholischer Lösung mit n/2-Kaliumhydroxyd wurde $M = 468$ gefunden und schied sich beim Verdunsten der Lösung evernursaures Kalium ab, dessen Menge z. B. von 1,404 g Säure 1,394 g = 1,195 g Evernursäure betrug, also 85 % der angewandten Säure. Die aus dem Kaliumsalze in bekannter Weise abgeschiedene Säure schmolz nach einmaligem Umkristallisieren aus Essigsäure bei 200° und besaß die Eigenschaften und Zusammensetzung der Evernursäure.

0,2085 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,481 g CO_2 und 0,1155 g H_2O.

	Berechnet für $C_{24}H_{26}O_9$:	Gefunden:
C	62,85	62,91 %
H	5,71	6,19 „.

Die von dem evernursauren Kalium abgesaugte Mutterlauge zeigte in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid blaugrüne Färbung.

Später habe ich die gleiche Flechte auf dem Sommerberg bei Wildbad in einer Höhe von 750 m auf Fichten gesammelt. Die Flechte wurde mit Äther extrahiert, wobei eine rötliche Lösung resultierte.

Die Lösung wurde von dem abgeschiedenen Atranorin getrennt, dann durch Destillation auf ein geringes Volumen gebracht, das Atranorin, das sich hierbei noch abgeschieden hatte, beseitigt und nun vollends verdunstet. Der kristallinische grüne Rückstand wurde mit wenig Benzol aufgekocht, das sich dabei schön rot färbte und beim Verdunsten eine rotgefärbte Schmiere zurückließ, aus welcher weder durch Alkohol noch durch Äther etwas Bemerkenswertes abgeschieden werden konnte. Der in Benzol ungelöste Rückstand wurde zunächst in Äther gelöst, dieser mit Tierkohle behandelt, dann verdunstet und der nunmehrige Rückstand in heißem Eisessig gelöst, wozu dann bis zur beginnenden Trübung heißes Wasser gebracht

wurde. Die so erhaltene blendend weiße Säure wurde sodann in wenig Aceton gelöst, mit n/2-Kalilauge neutralisiert, hierauf mit Wasser verdünnt und mit Chlorbaryum ausgefällt. Der noch feuchte Niederschlag wurde mit Salzsäure und Äther behandelt und die bei der Destillation des Äthers hinterbleibende Säure aus mäßig verdünnter heißer Essigsäure umkristallisiert. Diese Säure war, wie zu erwarten, Evernursäure.

0,194 g bei 100° getrocknete Säure gaben 0,4495 g CO_2 u. 0,105 g H_2O.

	Berechnet auf $C_{24}H_{26}O_9$:	Gefunden:
C	62,85	63,19 %
H	5,71	6,05 „.

Die von dem evernursauren Baryum abgetrennte Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Die aus letzterer Lösung bei der Destillation derselben erhaltene Säure wurde aus verdünnter heißer Essigsäure umkristallisiert, in kleinen weißen Nadeln vom Schmelzp. 191°—192° erhalten und gab mit wenig Eisenchlorid in alkoholischer Lösung dieselbe Färbung wie die Evernursäure, aus welcher sie auch in der Hauptsache bestand. Die Menge der aus der Lösung erhaltenen Säure war übrigens sehr gering. Beigefügt sei, daß der evernursaure Baryt nicht unlöslich in kaltem Wasser ist und daher diese Trennung der Evernursäure von einer durch Chlorbaryum nicht fällbaren Säure keineswegs eine vollständige ist.

Beide Proben Flechte gaben somit keine Farinaceasäure, sondern im wesentlichen Evernursäure.

In der Folge erhielt ich zwei weitere Proben dieser Flechte zur Untersuchung, nämlich eine isidienreiche Form, welche Hr. Prof. Neger-Tharandt auf Birken bei Wunsiedel (Fichtelgebirge) sammelte und auf welche die Bezeichnung *Evern. isidiophora* anwendbar war, sowie eine Probe, welche Fräulein Öttel-Stuttgart bei Adelboden (Berner Oberland) in einer Höhe von ca. 1400 m auf Fichten sammelte. Beide Materialien wurden mit Äther extrahiert, der sich hierbei grünlich färbte. Diese Lösungen wurden nach Beseitigung des Atranorins wie oben angegeben behandelt, wobei in beiden Fällen eine Säure erhalten wurde, die bei 200° schmolz und deren alkoholische Lösung sich mit wenig Eisenchlorid rein violett färbte.

Die aus der Wunsiedler Flechte erhaltene Säure wurde

in acetonischer Lösung mit n/2-Kalilauge neutralisiert, wobei sich $M = 458$ ergab. Beim Verdunsten der Lösung wurde sodann nur evernursaures Kalium erhalten. Auch die aus der Adelbodener Flechte erhaltene Säure bestand nur in Evernursäure. Davon gaben

0,214 g, bei 100° getrocknet, 0,493 g CO_2 und 0,1115 g H_2O.

	Berechnet für $C_{24}H_{28}O_9$:	Gefunden:
C	62,85	62,83 %
H	5,71	5,83 „ .

Von Fräulein Öttel wurde anscheinend die gleiche Flechte noch in einer Höhe von 1760 m gesammelt, allein diese Flechte war nicht gleichartig, etwa die eine Hälfte derselben zeigte mit Chlorkalklösung angeritzt, keine Färbung, die andere dagegen Rotfärbung. Die erstere Flechte war die gewöhnliche *Evernia furfuracea* und enthielt wie die obigen Flechten Evernursäure, die andere dagegen keine Evernursäure, dafür aber Olivetorsäure.

Außer in der *Evernia furfuracea* (*Ev. furfur. var. ceratea*) vom Küstengebiet wurde daher von mir in derselben Flechte aus anderen Gebieten, sofern sich dieselbe mit Chlorkalklösung nicht rot färbte, neben Atranorin im wesentlichen Evernursäure gefunden und konstatiert, daß die *Evernia furfuracea* noch in Höhen über 1200 m anzutreffen ist. Farinaceasäure wurde von mir in keiner Probe dieser Flechte angetroffen.

Evernia furfuracea var. olivetorina, Zopf
= Pseudevernia olivetorina, Zopf.

Diese Flechte wurde in neuerer Zeit von Rave[1]) untersucht, welcher dazu Material verwendete, das 1. aus den Dolomiten (Südtirol) in der Nähe von Paneveggio in einer Höhe von etwa 1700 m auf 200jährigen Fichten gesammelt wurde, 2. aus dem Val Piora im Gotthardgebiete, auf Lärchen gewachsen, 3. aus einem jungen Fichtenbestande des Cemanatales bei Paneveggio in 1450 m Höhe und 4. aus dem Tale des Travignolo bei Paneveggio in einer Höhe von 1530 m auf *Alnus incana* gewachsen war. Rave fand unter Hunderten von Exemplaren des ersteren Materials nur eins, das sich mit Chlor-

[1]) A. a. O. S. 3—29.

kalklösung nicht rötete und angeblich zu „*Pseudevernia ceratea*“ gehörte, die übrigen Proben zeigten durchgehends Rotfärbung mit Chlorkalklösung. Rave gibt eine Beschreibung des ersteren Materials, die ich hier in Kürze wiedergebe: „Die Exemplare waren sämtlich dichotom verzweigt, auf der Oberseite grünweiß bis weiß, auf der Unterseite an den älteren Teilen schwärzlich, an den jüngeren hellschokoladenfarbig oder schmutzigrötlich bis rötlichweiß. In bezug auf Breite und Länge der Äste erschienen die Exemplare je nach ihrem Alter sehr variabel, doch fehlten schmalblättrige Formen fast ganz. Alte Thalli wiesen in der Mitte oft bis über fingerbreite Lappen auf. Luftig gewachsene Exemplare zeigten auf der ganzen Oberfläche auffällig niedrige Isidien, in feuchte Lage gekommene dagegen partiell oder total skobicinöse Ausbildungen. Ab und zu wurden breitblättrige, dunkelgrüne Exemplare gefunden, die an der Peripherie zu neuen kurz- und schmalblättrigen Thalli ausgewachsen waren, so daß das Ganze einen sehr seltsamen Anblick darbot. Die meisten älteren Exemplare fruktifizierten in Apothecien und Spermagonien, nur waren letztere mit bloßem Auge nicht zu sehen und selbst unter der Lupe und unter dem Mikroskosp konnten dieselben leicht übersehen werden.“

Diese Beschreibung kann ich an dem mir vorliegenden Material bestätigen, mit der Ausnahme, daß dasselbe zum Teil die Spermagonien ohne jede Schwierigkeit schon mit dem bloßen Auge erkennen ließ. Aber genau das gleiche läßt sich von der gewöhnlichen oder evernursäurehaltigen *Evernia furfuracea* sagen, die mit vorliegender Flechte im Berner Oberland in einer Höhe von 1760—1950 m — und zwar nahezu in gleicher Menge — zusammen vorkommt, so daß ich im Zweifel darüber bin, ob in dieser Flechte, wie Zopf meint, eine besondere Spezies oder auch nur eine Varietät der *Evernia furfuracea* vorliegt.

Die zu meiner jetzigen Untersuchung dienende Flechte wurde in einer Höhe von 1760 m in der Nähe von Hahnenmoos von Fräulein Oettel gesammelt und bestand etwa zur Hälfte aus der mit Chlorkalklösung nicht sich färbenden, und zur anderen Hälfte aus der sich damit rot färbenden Flechte. Das gleiche Verhältnis traf ich bei Proben solcher *Evernia* an, die ich von anderen Stellen im Berner Oberland erhielt. Dagegen bestand

die Flechte, welche von Hrn. John-Stuttgart auf der Staffelalpe bei Zermatt in einer Höhe von 2050 m auf Lärchen gesammelt wurde, durchgehends aus der mit Chlorkalklösung sich rot färbenden Spielart.

Die Flechte wurde ohne vorherige Zerkleinerung 24 Stunden lang mit Äther extrahiert, das Atranorin, welches sich dabei abschied, beseitigt, die Lösung fast bis zur Sirupskonsistenz konzentriert und die Masse 12 Stunden lang in der Kälte stehen gelassen, wobei sich noch etwas Atranorin abschied, das abfiltriert und mit wenig Äther nachgewaschen wurde. Erhalten wurden 2,519% Atranorin. Rave gibt den Atranoringehalt dieser Flechte zu 2,5—3% an. Es mag hier beigefügt werden, daß die mit Chlorkalklösung sich nicht rot färbende *Evernia furfuracea*, welche mit der anderen zusammen vorkam, den fast gleichen Atranoringehalt, nämlich 2,512%, hatte.

Die ätherische, vom Atranorin befreite Lösung wurde sodann verdunsten gelassen und schließlich der Rückstand mit wenig Benzol ausgekocht, welches beim Verdunsten einen schmierigen grünlichen Rückstand hinterließ. Das im Benzol Ungelöste wurde, nachdem es vorher zur Entfernung von anhaftendem Benzol getrocknet war, in Äther gelöst, diese Lösung mit Tierkohle behandelt, der Äther abdestilliert und der Rückstand in heißem Eisessig gelöst, wozu dann heißes Wasser bis zur beginnenden Trübung der Lösung gebracht wurde. Es schied sich nun die Olivetorsäure in hübschen Nadeln aus, welche durch wiederholtes Umlösen aus heißem Eisessig und folgendem Zusatz von heißem Wasser gereinigt wurde. Dabei wird die Olivetorsäure in der Regel kristallwasserhaltig erhalten.

I. Säure aus der Flechte von der Staffelalpe:
0,2005 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,473 g CO_2 u. 0,124 g H_2O.

II. Säure aus der Flechte vom Hahnenmoospaß:
0,2037 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,481 g CO_2 u. 0,1235 g H_2O.

III. Säure aus ihrem Kaliumsalz dargestellt:
0,216 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,513 g CO_2 u. 0,1308 g H_2O.

Für diese Säure habe ich früher die Formel $C_{21}H_{26}O_7$ aufgestellt, welche durch meine jetzige Untersuchung bestätigt wird, wie aus der nachstehenden Zusammenstellung der betreffenden Werte zu ersehen ist.

Berechnet für $C_{21}H_{26}O_7$:		Hesse:			Werth: [2])			Rave:	
C	64,58	64,54 [1])	64,40	64,33	64,76	65,95	65,97	65,93	64,88	64,85 %
H	6,71	6,97	6,78	6,91	6,77	7,42	7,08	7,27	7,64	7,47 „ .

Diese Formel findet ihre Bestätigung auch durch die Bestimmung des Siedepunkts der acetonischen Säurelösung; denn es gaben 0,857 g wasserfreie Substanz in 12,9 g Aceton $\Delta = 0{,}118°$, woraus $M = 392$ folgt. Die Formel $C_{21}H_{26}O_7$ ergibt für $M = 390{,}2$. Rave fand M 416,9 und 370, im Mittel 393,4, Thiel, welcher auf Veranlassung Raves bezügliche Bestimmungen machte, nach der Siedemethode 405 und 392, im Mittel 398,5, nach der Gefriermethode 390 und durch Leitfähigkeitstitration 391.

Wird zur Auflösung die Olivetorsäure in heißem Eisessig das gleiche Volumen heißes Wasser hinzugefügt, so kristallisiert die Säure bei mäßiger Konzentration in langen weißen Nadeln, welche 1 Mol. Kristallwasser enthalten. Das Kristallwasser entweicht nicht beim Trocknen der Säure an der Luft, dagegen zum Teil bei Zimmertemperatur im Exsikkator, leicht aber bei 100°.

0,4090 g lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,018 g H_2O.
0,2415 g lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,010 g H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{26}O_7 + H_2O$:	Gefunden:	
H_2O	4,41	4,42	4,14 %.

Auch aus verdünntem heißen Aceton kristallisiert diese Säure mit 1 Mol. H_2O, kleine konzentrisch aggregierte Nadeln bildend, während die Olivetorsäure aus *Parmelia olivetorum* unter den gleichen Verhältnissen nur als weißes kristallinisches Pulver und kristallwasserfrei erhalten wurde. Wird die Auflösung der Säure in kaltem Aceton mit kaltem Wasser vermischt, so fällt die Säure in weißen amorphen Flocken aus, aber diese setzen sich bald in zarte Nadeln um, und erfüllen dann schon bei mäßiger Konzentration dicht das Volumen, das nach Zusatz von Wasser die Flüssigkeit inne hat. Kaltes Aceton löst sehr leicht die Säure, ebenso in der Kälte Äther, Essigäther, Alkohol, Chloroform und Eisessig, wenig dagegen Benzol,

---

[1]) Die Säure war aus *Parmelia olivetorum* dargestellt (s. dies. Journ. [2] 68, 48).

[2]) Rave, dessen Dissertation, S. 18. Zopf schreibt den Namen dieses Analytikers: Wehr (Ann. Chem. 313, 343).

kaum Wasser. Heißes Benzol löst gut, etwas auch heißes Waser; aus letzterer Lösung kristallisiert die Säure in kleinen weißen Nädelchen. Sehr leicht löst sich die Säure in heißer verdünnter Essigsäure und scheidet sich daraus beim Erkalten zum größten Teil wieder ab. Wird zur Auflösung von 1 Teil Säure in etwa 8 Teilen heißem Eisessig heißes Wasser bis zur Trübung gebracht, so scheidet sich die Säure rasch in wasserfreien Aggregaten ab, die meist aus kleinen Nadeln bestehen. Jedoch werden, wenn die Säure noch nicht rein ist, auch Blättchen bemerkt, welche die von Rave (a. a. O.) beschriebene Form besitzen. Wird die Auflösung der reinen Säure in heißem Eisessig bei geringerer Konzentration der Lösung, etwa 1 : 16, mit dem gleichen Volumen heißen Wassers vermischt, so erfolgt zwar milchige Trübung der Lösung, allein es dauert oft mehrere Stunden, ja selbst Tage, bis die Kristallisation beginnt und dann scheidet sich die Säure in zarten weißen Nadeln, 1 Mol. H_2O enthaltend, ab. Ein nicht unbedeutender Teil der Säure bleibt aber in Lösung, der bei deren Verdunstung bei etwa 30° ebenfalls in kleinen weißen Nadeln erhalten wird. Die Olivetorsäure zeigt in Acetonlösung keine Ablenkung der Polarisationsebene, sie ist optisch inaktiv.

Die wasserfreie bzw. die bei 100° getrocknete Olivetorsäure beginnt gegen 142° zu sintern und schmilzt rasch erhitzt bei 146°—147°, langsam erhitzt bei 143°—144°, ohne zu schäumen. Die Schmelze erstarrt beim Erkalten glasig und kristallisiert nach einiger Zeit.

Nach Rave und Zopf schmeckt die Olivetorsäure stark bitter. Beim Kauen einer kleinen Menge Olivetorsäure habe ich zunächst keinerlei Geschmack bemerkt; erst nach einigen Minuten zeigte sich ein bitterer einige Minuten anhaltender Geschmack, der sich gegen die gleiche Menge von salzsaurem Chinin etwa wie 1 : 6—8 verhielt.

Nach Zopf färbt sich die Olivetorsäure mit Baryumhydroxydlösung erst gelb, dann spangrün, mit Baryumperoxydlösung anfänglich citrongelb, dann ebenfalls spangrün. Nach meiner früheren Beobachtung zeigt diese Säure mit den genannten Lösungen keine Färbungen. Rave hat aber das Originalpräparat von Zopf nachgeprüft und bestätigt an diesem

wie an dem von ihm selber dargestellten Material die Angaben von Zopf. Die Farbenreaktionen habe er in ausgezeichneter Weise erhalten, ganz besonders schön nach vorherigem Erwärmen der Reagentien. Rave schließt daran die Bemerkung: „Hesse muß entweder sehr flüchtig beobachtet haben, oder er hat in mißverständlicher Weise nicht die feste Substanz geprüft, sondern die alkoholische Lösung.“ Dazu habe ich zu bemerken, daß ich früher die feste Substanz verwandte, diese in das Probierglas brachte, dazu die betreffende basische Lösung und wurde dann die Kristallmasse, um die Berührung der Substanz mit dem Reagens zu einer möglichst vollkommenen zu machen, mit einem Glasstab zerkleinert und umgerührt. In Anbetracht der betreffenden Bemerkung von Rave habe ich die fraglichen Versuche wiederholt. Zur Anwendung kam die aus verdünnter Essigsäure erhaltene, in schönen Nadeln kristallisierte Säure, teils Kristallwasser enthaltend, teils wasserfrei (bei 100 getrocknet). Ein Unterschied im Verhalten der wasserhaltigen und wasserfreien Säure wurde nicht beobachtet.

1. Barythydroxydlösung. Die Säure wurde in kleinen Partien in das Probierglas eingetragen und darauf die Barytlösung gegeben. Es fand vorerst keine Färbung der Säure statt. Nach etwa 25 Minuten, bisweilen auch nach 45 Minuten, färbten sich die Ränder der Kristallpartien, auf der der Glaswand zugewandten Seite, blaugrünlich und nahm die Färbung auf dieser Seite mehr und mehr an Umfang zu. Dagegen war die entgegengesetzte Seite dieser Partien, auf welche die Barytlösung frei wirken konnte, auch nach Stunden kaum gefärbt, dagegen mit einer weißen flockigen Substanz, von olivetorsaurem Baryum, bedeckt. Wurden, nachdem Barythydratlösung zugefügt war, die Kristalle mit einem Glasstab tüchtig umgeschafft und zerteilt, so verwandelten sich dieselben in eine flockige Masse von olivetorsaurem Baryum und blieb dann die Grünfärbung aus. Wurde die Säure mit Barytwasser schwach erwärmt, so löste sich dieselbe ohne jede Färbung auf und schied sich dann beim Erkalten olivetorsaures Baryum in Flocken ab. Auch hier wurde an der abgeschiedenen Verbindung binnen 24 Stunden keine Färbung beobachtet. Nach 24 Stunden färbte sich aber in allen Fällen die basische Lösung unter dem Einflusse der Luft gelb bis rostfarben und ebenso das ent-

standene Baryumsalz. Wird die Olivetorsäure bei Luftabschluß mit Baryumhydroxydlösung längere Zeit erwärmt, so bildet sich Baryumcarbonat, das, wie die Lösung, farblos bleibt; letztere wird aber bei Luftzutritt gelblich bis rötlich gefärbt.

2. Baryumperoxydlösung. Diese wurde kalt und warm angewandt und gab mit Olivetorsäure im Laufe von 12 Stunden keine Färbung. Bei längerem Stehen der Masse an der Luft färbte sich die Lösung gelblich und schließlich nahm auch die Säure eine schwach gelbliche Farbe an.

Eine weitere Farbreaktion zeigt die Olivetorsäure nach Zopf mit verdünnter Kali- oder Natronlauge, welche die Säure mit gelber Farbe lösen sollen, die aber rasch dunkler werde. Meine Säure löst sich dagegen in verdünnter Kali- oder Natronlauge farblos; jedoch werden diese Lösungen nach wenigen Minuten gelblich und nach einigen Stunden rotgelb. Auch Ammoniak, verdünnte Soda- und Natriumbicarbonatlösung lösen die Säure farblos, färben sich aber damit nach einiger Zeit.

Die aus vorliegender Flechte erhaltene Säure liefert gleich der aus *Parmelia olivetorum* gewonnenen beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure kein Alkyljodid, was inzwischen auch Rave[1]) gefunden hat.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Olivetorsäure farblos; beim Erwärmen wird aber diese Lösung bald rotbraun. Wird dann ganz wenig Wasser, etwa ein Tropfen, hinzugefügt, so schlägt die Farbe der Lösung nicht in Rosenrot um, wie Rave angibt, sondern bleibt wie sie ist, rotbraun.

Die alkoholische Lösung der Olivetorsäure färbt sich mit wenig Eisenchlorid purpurviolett, mit wenig Chlorkalklösung blutrot. Durch weiteren Zusatz von Chlorkalklösung wird dann diese Lösung wieder entfärbt.

Rave fand, daß, wenn zur Auflösung der Säure in wenig Alkohol eine Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat gebracht wird, sich dann alsbald gelbe ölige Tropfen einer neuen Verbindung abscheiden, die aber schließlich in eine zähe, gelbbraune Masse, leicht löslich in Äther usw., übergehen. Unter den gleichen Verhältnissen bildeten sich in meinen Versuchen farblose ölige Tropfen, die sich nach

[1]) Dessen Dissertation, S. 26.

einigen Stunden gelbbraun färbten. Es gelang mir ebenfalls nicht, diese Verbindung in Kristallen zu erhalten.

Salze der Olivetorsäure. Das Baryumsalz dieser Säure habe ich früher farblos erhalten, während Rave dasselbe grünschwarz, blauviolett und schmutzigbraun gefärbt erhielt, so daß Rave mein bezügliches Resultat unerklärlich findet. Indes hält es nicht schwer, mit reiner Olivetorsäure auch farblose Salze derselben zu erhalten.

Kaliumsalz wird durch Sättigen der acetonischen Lösung der Säure mit n/2-Kalilauge gewonnen. Beim Verdunsten der Lösung kristallisiert das Kaliumsalz in schönen weißen Nadeln, welche sich ziemlich leicht in heißem, wenig in kaltem Wasser lösen und, bei 100° getrocknet, nach $C_{21}H_{25}O_7K$ zusammengesetzt sind.

Baryumsalz. Die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes wird mit Chlorbaryumlösung vermischt, wobei ein kleisterartiger weißer Niederschlag entsteht. Derselbe wird mit kaltem Wasser gewaschen und bildet nach dem Trocknen unansehnliche Brocken. Frisch gefällt löst sich das Salz etwas in kaltem Wasser.

0,3385 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,0855 g SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_{21}H_{25}O_7)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	15 00	14,86 %.

Calciumsalz, in analoger Art wie das vorige Salz dargestellt, ist weiß, kleisterartig, löst sich aber frisch gefällt nicht unbedeutend in kaltem Wasser. Lufttrocken bildet es unansehnliche Brocken. Wenige Grade über 90° hinaus erhitzt, schmilzt es.

0,258 g, bei 90° getrocknet, gaben 0,041 g SO_4Ca.

	Berechnet auf $(C_{21}H_{25}O_7)_2Ca$:	Gefunden:
Ca	4,88	4,67 %.

Zersetzung der Olivetorsäure durch Baryumhydroxyd: 1 Teil Säure wurde mit 4 Teilen Baryumhydroxydhydrat, in 120 Teilen Wasser gelöst, bei Luftabschluß 15 Minuten lang gekocht, wobei sich Baryumcarbonat abschied. Diese Lösung gab dann mit Salzsäure übersättigt milchige Trübung; dieselbe wurde nun mit Äther ausgeschüttelt, der Äther erst mit Wasser, alsdann mit einer verdünnten Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen und hierauf bis auf ein kleines Volumen abdestilliert. Die konzentrierte Lösung, über Schwefelsäure verdunstet, ließ

schließlich eine Substanz zurück, die Olivetorol genannt werden werden möge

0,225 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,571 g CO_2 und 0,160 g H_2O.

Daraus folgt für das Olivetorol die Formel $C_{20}H_{28}O_5$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	69,32	69,35 %
H	7,57	7,95 „.

Die Zersetzung der Olivetorsäure würde somit nach der Gleichung

$$C_{21}H_{26}O_7 = C_{20}H_{28}O_5 + CO_2$$

erfolgt sein. Es gaben nun 0,4455 g Säure (mit 1 Mol. H_2O) 0,328 g SO_4Ba = 68,5 %, während die obige Gleichung nur 57,2 % verlangt. Daraus folgt, daß neben der bezeichneten Zersetzung noch eine andere, allerdings in untergeordneter Menge, stattfindet.

Das Olivetorol bildet einen schwach bräunlichen Firnis, löst sich leicht in Äther und Alkohol, träge in verdünnter Kalilauge, nicht sofort in Sodalösung. Allmählich löst es sich aber auch in letzterer Lösung, und zwar mit dunkelbraunroter Farbe; Salzsäure erzeugt hierin eine flockige Fällung. Die alkoholische Lösung reagiert neutral und gibt mit wenig Eisenchlorid purpurviolette, mit wenig Chlorkalklösung blutrote Färbung. Ein weiterer Zusatz von Chlorkalklösung zu letzterer Lösung hebt die blutrote Färbung derselben wieder auf. Wird die Substanz mit verdünnter Kalilauge gekocht, so nimmt dieselbe auf Zusatz eines Tropfens Chloroform blutrote Färbung an, ohne dabei grün zu fluoreszieren.

Die Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Olivetorsäure ist schon von anderer Seite beobachtet worden, nämlich von Zopf, welcher die Säure mit Holzgeist auf 150° erhitzte und dabei, außer Kohlendioxyd, Olivetorinsäure und eine rote amorphe Substanz, wohl das Olivetorol, erhielt, und von Rave, der die Säure $^3/_4$ Stunde lang mit Wasser ebenfalls auf 150° erhitzte und dabei Kohlendioxyd, eine braune schmierige Substanz und (10%) Olivetorolsäure erhielt. Der letzteren Säure gibt Rave die Formel $C_{24}H_{34}O_5$, die trotz einer Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode, welche 402 ergab und gut zu fraglicher Formel stimmt, doch recht unwahrscheinlich sein dürfte. Meines Erachtens dürften bei fraglicher Reaktion $2CO_2$ abgespalten werden und diese Reaktion in dem Sinne: $C_{21}H_{26}O_7 + H_2O = 2CO_2 + C_{16}H_{28}O_4$ verlaufen sein. Damit stimmen

auch befriedigend die von Rave in den betreffenden Analysen erhaltenen Werte:

	Berechnet für $C_{19}H_{28}O_4$:	Gefunden:	
C	71,20	71,55	71,78 %
H	8,81	8,60	8,59 „.

Soweit meine Untersuchung der Olivetorsäure. Unlängst kam ich in den Besitz einer größeren Menge der Olivetorsäure liefernden *Evernia* und werde ich mich dann wohl auch mit der Olivetorolsäure beschäftigen können. In jedem Falle behalte ich mir weitere Mitteilung darüber vor.

Cladonia pyxidata (L.) Fr. var. neglecta, Schaer.

In dieser Flechte fand ich[1]) Parellsäure, die aber nach Zopf[2]) Fumarprotocetrarsäure gewesen sein soll. Nach meinen Aufzeichnungen glaube ich meine Angabe für richtig halten zu müssen, wenn ich auch jetzt zugebe, daß meine damaligen Beobachtungen über die aus dieser Flechte erhaltene Säure nicht so weitgehend waren, daß dieselben nach den inzwischen erfolgten Untersuchungen der Parellsäure ganz einwandfrei seien. Eine Wiederholung dieser Untersuchung war daher angezeigt.

Leider gelang es mir nicht, diese Flechte auf dem Geröll in den Feuerbacher Steinbrüchen, auf welchem dieselbe früher in der Hauptsache gesammelt wurde, wieder aufzufinden, dagegen war es mir möglich, dieselbe an dem anderen Standorte, an den Grabenrändern im Heimbergwalde bei Feuerbach, in einer Menge von 18 g zu sammeln. Diese Flechte ergab nun in der Tat bei der Extraktion mit Äther und Destillation desselben bis auf ein kleines Volumen einen kleinen Gehalt an Fumarprotocetrarsäure. Da aber die früher an dieser Stelle, sowie am Fuße von Eichen gesammelte Flechte gegenüber der auf fraglichem Geröll gesammelten Menge verschwindend klein war, so würde dieser Befund meine frühere Angabe gleichwohl nicht alterieren, weil die minutiöse Menge von Fumarprotocetrarsäure beim Umkristallisieren der Säure beseitigt worden sein müßte.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 204.

[2]) Zopf, Flechtenstoffe, 1907, S. 407.

Um weiteren Anhalt über die Bestandteile dieser gemeinen Flechte zu erhalten, habe ich dieselbe in einer Menge von 1 kg aus dem Handel bezogen, wo dieselbe unter dem Namen *Lichen pyxidatus* angetroffen wird. Diese Flechte enthielt nur Fumarprotocetrarsäure, und zwar in einer Menge von 0,18%. Auch eine weitere Probe von 100 g, welche ein Jahr später aus dem Handel bezogen wurde, enthielt anscheinend in gleicher Menge nur Fumarprotocetrarsäure, desgleichen die Flechte, welche ich in der Nähe der Marienruhe bei Wildbad auf Buntsandstein sammelte.

Damit ist aber meine frühere Angabe keineswegs entkräftet, denn die damalige Flechte enthielt eine „verhältnismäßig nicht unbedeutende Menge Säure“[1]), während die inzwischen von mir untersuchten Proben fraglicher Flechte einen recht minimalen Gehalt an Säure ergaben. Das Vorkommen von Parellsäure in dieser Flechte würde übrigens unter den Cladoniaceen nicht vereinzelt dastehen, denn auch die *Cladonia alpicola* (*Flotow*) *Wainio, var. macrophylla, Schaer.*, enthält nach Zopf Parellsäure, und zwar in der nicht unbedeutenden Menge von etwa 2%.

Cladonia fimbriata (*L.*) *Fr. var. tubaeformis, Hoffm.*

Unter *Cladonia pyxidata* wurde auch früher die *Cladonia fimbriata* in den meisten ihrer Formen verstanden und wird noch heute unter dem Namen *Lichen pyxidatus* im Handel angetroffen. In den neueren botanischen Werken wird dagegen die *Cl. fimbriata* davon getrennt behandelt; dieselbe würde nach Wainio zu den Thallostelides gehören, die nach Zopf durchweg Fumarprotocetrarsäure enthalten sollen. Tatsächlich habe ich auch früher in *Cl. fimbriata chordalis* Fumarprotocetrarsäure gefunden. Dagegen enthielt die von mir untersuchte *Cl. fimbriata var. tubaeformis*, über welche hier berichtet wird, nicht die leiseste Spur von dieser Säure.

Nach und nach wurden in den Jahren 1907 und 1908 2,5 kg dieser Flechte als *Lichen pyxidatus* aus einer Drogenhandlung in Halle a. S. bezogen. Diese Menge setzte sich zusammen aus 2,3 kg *Cladonia fimbriata tubaeformis*, ca. 150 g

[1]) Chem. Centr.-Bl. 1908, I, 2183.

Cladonia fimbriata fibula und der Rest aus anderen Cladonien.

Die erstere Flechte wurde gröblich zerkleinert und mit Äther extrahiert, wobei sich eine reichliche Menge Usninsäure abschied. Die hiervon getrennte Lösung wurde mit einer wäßrigen, verdünnten Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, letztere Lösung, welche dunkelgelb gefärbt war, rasch von der Ätherlösung getrennt, die noch einmal in dieser Weise behandelt wurde, aber die zweite Kaliumbicarbonatwaschung kaum noch färbte. Die gesamte Kaliumbicarbonatlösung wurde mit Salzsäure übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt, der dann bei der Destillation einen kristallinischen Rückstand in geringer Menge gab (*B*). Die mit Kaliumbicarbonatlösung behandelte Ätherlösung wurde sodann durch Destillation vom Äther befreit, wobei ein Rückstand blieb, der im wesentlichen aus Usninsäure bestand, welche nach dem Abspülen mit wenig Alkohol mit der zuerst erhaltenen Menge Usninsäure vereinigt wurde. Diese Säure erwies sich nach dem zweimaligen Umkristallisieren aus heißem Benzol als l-Usninsäure, denn es gaben $c = 2$ in Chloroform $[\alpha]15/_D = -494{,}3^0$. Der Gehalt der Flechte an l-Usninsäure wurde zu $1{,}8\,\%$ ermittelt.

Was dann den Rückstand *B* betrifft, so wurde derselbe durch wenig kaltes Chloroform von einem Rückhalt von l-Usninsäure befreit und erwies sich das Ungelöste nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol als Thamnolsäure. Im ganzen wurden aus obigem Quantum Flechte 3 g = $0{,}13\,\%$ Thamnolsäure erhalten.

Die mit Äther extrahierte Flechte wurde noch mit Aceton am Rückflußkühler behandelt, das nach dem Abdestillieren eine grünliche Schmiere in geringer Menge hinterließ, von deren Untersuchung abgesehen wurde.

Die vorliegende Flechte enthält somit dieselben Bestandteile wie die *Cladonia uncialis*, von der sie sich aber durch ihre Form leicht unterscheidet, so daß eine Verwechslung mit jener für mich ausgeschlossen erscheint.

Cladonia fimbriata (*L.*) *Fr. var. fibula, Hoffm.*

Die Flechte war, wie oben erwähnt, der vorgenannten käuflichen Flechte beigemengt. Dieselbe bildete spießige Exem-

plare, welche durchgehends braune bis rotbraune Apothecien trugen, die wegen Sonderuntersuchung derselben von den Podetien getrennt wurden.

Die Podetien, welche gröblich zerkleinert wurden, gaben bei der Extraktion mittels Äthers l-Usninsäure und Thamnolsäure anscheinend in demselben Verhältnis wie die vorige Flechte.

Was dann die Früchte oder Apothecien dieser Flechte betrifft, so wurden dieselben fein zerrieben und dann mit Äther zu extrahieren versucht. Indes befriedigte das nicht, ebenso die Extraktion mit Aceton, dagegen führte die Extraktion mit Chloroform, und zwar im Soxhletapparat rasch zum Ziel. Dabei resultierte eine schöne gelbe Lösung, aus welcher sich ein ziegelroter Körper abgeschieden hatte. Durch Destillation des Chloroforms bis auf ein kleines Volumen wurde noch mehr von diesem Körper erhalten, während ganz wenig Usninsäure, wohl l-Säure, gelöst blieb. Dieser rote Körper wurde durch Umlösen in heißem Eisessig gereinigt.

Dieser Farbkörper ist nun nichts anderes als die Rhodocladonsäure von Zopf[1]), welche aber nicht erst von diesem 1907 entdeckt wurde, wie derselbe a. a. O. angibt, sondern vor längerer Zeit schon von Bachmann.[2])

Die Rhodocladonsäure bildet aus Eisessig kristallisiert ziegelrote längliche Blättchen, welche an beiden Enden schräg, jedoch parallel zueinander, abgestumpft sind. Der spitze Winkel beträgt etwa 45°.

Gegen 250° färben sich die Kristalle dunkel und bilden schließlich bei 280° eine stark gefrittete verkohlte Masse. Enthält kein Kristallwasser.

Die Rhodocladonsäure löst sich, wenn aus ihrer Auflösung in Sodalösung durch Salzsäure gefällt, verhältnismäßig gut in Äther, aber sehr bald scheidet sich diese Substanz als ziegelrotes Pulver bis auf Spuren daraus ab, so daß die Ätherlösung dann nur noch schwach gelb gefärbt erscheint. Heißes Chloroform löst die Säure mit intensiv gelber Farbe und scheidet sie

---

[1]) Chem. Centr.-Bl. 1908, I, S. 2182.

[2]) Pringsheims Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik, 21, Heft 1. Separat-Abzug, S. 2, Anmerkung.

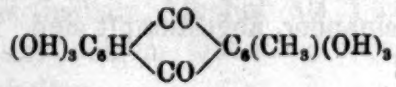
beim Erkalten zum großen Teil wieder ab. Auch Benzol löst, kochend ziemlich gut, kalt sehr schwer, desgleichen Aceton Alkohol und Eisessig. In Sodalösung löst sich die Säure mit purpurner Farbe und wird daraus durch Salzsäure in gelben Flocken gefällt. Auch Kalium- und Natriumbicarbonat lösen mit purpurner Farbe, ebenso verdünnte Kali- oder Natronlauge. Jedoch werden aus letzteren Lösungen durch Zusatz von konzentrierten Alkalilaugen purpurfarbene Verbindungen abgeschieden, welche nach dem Trocknen an der Luft metallglänzende Blättchen bilden. Beim Erhitzen der Substanz mit Zinkpulver bildet sich ein weißes Sublimat, von dem indes unentschieden gelassen werden mußte, ob in demselben Anthracen oder vielleicht β-Methylanthracen vorliegt.

Die Rhodocladonsäure gab von:

0,0929 g Substanz, bei 100° getrocknet, 0,192 g CO_2 u. 0,0278 g H_2O.
Daraus folgt für diese Substanz die Formel $C_{15}H_{10}O_8$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,58	56,36 %
H	3,16	3,36 „ .

Zopf[1]) ließ die im Exsikkator getrocknete Säure analysieren und fand dessen Analytiker 57,74% C und 3,25% H, woraus dann die Formeln $C_{12}H_8O_6$ und $C_{14}H_{10}O_7$ abgeleitet wurden. Nach meinen Resultaten könnte die Rhodocladonsäure als Trioxyphyscion angesprochen werden, dem die Formel



zukommen würde.

Die vorliegende Flechte enthält somit in ihren Podetien l-Usninsäure und Thamnolsäure, in ihren Apothecien Rhodocladonsäure. Die in letzterem Falle gefundene minimale Menge Usninsäure dürfte auf einem geringen Gehalt vom Zellgewebe der Podetien beruhen.

Cladonia Floerkeana, Fr.

In der bei Feuerbach gesammelten Flechte fand ich[2]) Coccellsäure, später[3]) in der gleichen bei Todtmoos auf-

---

[1]) Zopf, Flechtenstoffe, 1907, S. 322.
[2]) Dies. Journ. [2] 58, 471. [3]) Das. 62, 446.

genommenen außer dieser Säure noch sehr geringe Mengen von Thamnolsäure. Inzwischen wurde diese Flechte auch von Zopf[1]) untersucht und bestätigt derselbe meinen ersteren Befund, dagegen soll nach seiner Meinung zu meiner Untersuchung (er nimmt beide Untersuchungen zusammen) *Cladonia macilenta* (*Ehrh.*) *Hoffm.* gedient haben. Diese *Cladonia* ist allerdings der ersteren im Äußeren sehr ähnlich; gleichwohl lassen sich beide Cladonien durch Kalilauge leicht unterscheiden, wodurch die Podetien der *Cl. macilenta* gelb gefärbt werden, die der anderen dagegen keine Färbung annehmen. Fragliche Gelbfärbung wird durch den Gehalt der Rinde dieser Flechte an Thamnolsäure bedingt.

Ich bemerke nun, daß die Flechte von Todtmoos vor der Untersuchung mit Kalilauge geprüft wurde, daß aber kein Exemplar derselben damit eine Gelbfärbung zeigte. Allerdings handelte es sich bei dieser Prüfung nicht um sämtliche Exemplare der gegen 300 g betragenden Menge, sondern nur um einige Exemplare. Übrigens war die Menge der erhaltenen Säure so überaus gering, daß ich nicht glaube, daß dieselbe eine Gelbfärbung des betreffenden Thallus durch Kalilauge verursachen dürfte. Andererseits ist es aber auch nicht ausgeschlossen, daß unter der großen Menge der Todtmooser Flechte sich doch einige Exemplare von *Clad. macilenta* befanden, einer Flechte, welche im Schwarzwald nach Schlenker[2]) nicht selten vorkommt.

Cladonia destricta, Nylander.

Zopf[3]) fand in dieser Flechte l-Usninsäure, sowie eine farblose kristallisierte und eine gefärbte Substanz, welch letztere er Destrictinsäure nannte. Dagegen ergab meine Untersuchung[4]) derselben Flechte, welche vom gleichen Standorte (Haideboden bei Ahlhorn, Oldenburg) stammte, l-Usninsäure, fraglichen Farbkörper, Squamatsäure und Cladestin. In einer

---

[1]) Chem. Centr.-Bl. 1908, I, S. 2182 aus: Ber. der Deutschen Botan. Ges. 26, 81—113 (1908).

[2]) Aus dem Schwarzwald. Blätter des württembergischen Schwarzwald-Vereins, 18, 67 (1910).

[3]) Ann. Chem. 327, 335.

[4]) Dies. Journ. [2] 70, 450.

späteren Mitteilung bestätigt Zopf[1]) das Vorkommen von Squamatsäure in dieser Flechte, auch erkennt er das des Cladestins an[2]), dagegen differiert seine Meinung über den fraglichen Farbkörper wesentlich von der, die ich darüber aussprechen konnte. Die von Zopf[3]) mir gewidmete eigentümliche Kritik meiner betreffenden Mitteilung bestimmte mich nun, diese Flechte von neuem in Untersuchung zu nehmen.

Von Hrn. H. Sandstede-Zwischenahn erhielt ich dann auf mein Ersuchen 830 g Flechte (Probe I) von dem gleichen Standorte, von dem die obige Flechte stammte, zur Erledigung der bezüglichen Frage, und als dieses Material dazu nicht ausreichte, noch 2 kg Flechte (Probe II) von einem anderen Standorte, da diese Flechte auf dem ersteren Standorte sich nicht mehr vorfand. Die Flechten beider Proben waren sich im Äußeren gleich, unterschieden sich aber etwas in chemischer Beziehung.

Beide Proben wurden gröblich zerkleinert und mit Äther in bekannter Weise 24 Stunden lang extrahiert, worauf Aceton aus dieser Flechte nur geringe Mengen von Schmieren aufnahm. Die Ätherextraktion erfolgte in I für 2, für II in 3 nahezu gleichen Abteilungen, so zwar, daß auf einmal je circa 100 g Flechte und 300 ccm Äther zur Anwendung kamen. Nach 24 Stunden wurde eine weitere Menge von 100 g neuer Flechte nach Entfernung der extrahierten eingeführt, die Äthermenge, da ein Teil derselben bei der Extraktion abgegangen war, wieder auf 300 ccm ergänzt und so fort bis je ca. 400 g, beziehungsweise ca. 660 g Flechte extrahiert waren. Am Schluß jeder Abteilung wurde die abgeschiedene Usninsäure gesammelt, dieselbe noch mit etwas Äther nachgewaschen und schließlich die Ätherlösung mit denen der folgenden Abteilungen vereinigt, so daß bei I ca. 600, bei II ca. 900 ccm Ätherlösung erhalten wurden. Es sei hier angeführt, daß der Äther kurze Zeit nach Beginn der Extraktion sich im Rezipienten violettrot färbte, daß aber die Färbung allmählich in Stahlgrün überging. Dieser Farbenwechsel war offenbar durch die Usninsäure bedingt, die sich im Rezipienten mehr und mehr ansammelte.

---

[1]) Chem. Centr.-Bl. 1908, I, 2184 aus Ber. Deutsch. Botan. Ges. 26, 51.
[2]) Zopf, Flechtenstoffe 1907, 409.
[3]) Ann. Chem. 346, 104.

Die vorgenannten Äthermengen von I und II wurden durch Destillation auf 100 bzw. 200 ccm reduziert, wobei eine weitere Menge von Usninsäure zur Abscheidung kam. Die nunmehrigen Ätherlösungen wurden für sich dreimal nacheinander mit wäßriger Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, dann mit wäßriger Sodalösung, bis letztere keine bemerkenswerten Mengen von Säure mehr aufnahm, was mit der vierten Waschung erreicht wurde. Der Äther wurde hierauf abdestilliert, wobei Cladestin (s. u.) neben anderen nicht weiter untersuchten Körpern zurückblieb.

Die Waschungen mit Kaliumbicarbonatlösungen waren rotviolett gefärbt und hatte sich beim erstenmal eine schwarze Schicht, eine Kaliumverbindung, zu oberst derselben abgeschieden, während bei der zweiten Waschung kaum etwas von diesem Körper erhalten werden konnte, nichts dagegen bei der dritten Waschung. Die Trennung dieser Lösung samt der Abscheidung von der Ätherlösung erfolgte so rasch als möglich und ebenso die der Abscheidung von der Bicarbonatlösung. Die Lösungen (von I und II) wurden je für sich mit Salzsäure übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt, wobei bei I Squamatsäure ungelöst blieb, dagegen Destrictinsäure und eine neue Säure, von mir Destrictasäure genannt, in Lösung gingen, während bei II keine Squamatsäure und keine Destrictasäure bemerkt werden konnte, aber Destrictinsäure und eine andere neue Säure, die Cladestinsäure, in die Lösung übergingen.

Was dann die Sodawaschungen betrifft, so nahmen dieselben in beiden Fällen Cladestinsäure neben Spuren von Usninsäure auf; die erste Waschung war schwarz bis schwarzgrün gefärbt. Auch hier wurde so rasch wie möglich mit Salzsäure ausgefällt und mit Äther die abgeschiedene Masse ausgeschüttelt.

Usninsäure.

Diese Säure ist bei dieser Flechte, wie früher schon von Zopf und von mir gezeigt wurde, l-Usninsäure. Die Rohsäure sieht aber hier grünlich aus, was bedingt ist durch bläuliche minutiöse Abscheidungen auf den Kristallen, die vermutlich aus Destrictinsäure bestanden. Es gelang mir indes nicht, diese färbende Substanz für sich zu erhalten. Wurde die Säure aus heißem Eisessig oder Chloroform umkristallisiert,

so wurde zwar die Usninsäure frei von dieser färbenden Substanz erhalten, allein beim Verdunsten der betreffenden Mutterlaugen wurde keine bläuliche Färbung des Rückstandes mehr bemerkt. Squamatsäure war der Rohusninsäure nicht beigemengt.

Destrictasäure.

Nachdem aus der Ätherlösung, welche aus der Kaliumbicarbonatlösung von I nach Zusatz von Salzsäure erhalten wurde, die Destrictinsäure (s. diese) entfernt war, wurde die Lösung mit Tierkohle behandelt, wodurch fast vollständige Entfärbung derselben erzielt wurde. Beim Verdunsten dieser Lösung blieb ein kaum gefärbter kristallinischer Rückstand, der in verdünntem heißen Alkohol gelöst nun beim Verdunsten der Lösung eine weiße Kristallisation ergab, während die Mutterlauge schwachgelb gefärbt war. Die von der Mutterlauge getrennte Säure wurde nochmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Diese Säure enthält kein Kristallwasser; lufttrocken gibt sie bei 100° keinen Gewichtsverlust.

0,0408 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,1139 g CO_2 und 0,0465 g H_2O.

Dieses Resultat führt zur Formel $C_{15}H_{24}O_2$, welche aber wahrscheinlich nur der einfachste Ausdruck der wirklichen Formel dieser Säure ist.

	Berechnet für $C_{15}H_{24}O_2$:	Gefunden:
C	76,21	76,13 %
H	10,24	10,10 „.

Die Destrictasäure bildet rundliche weiße Blättchen, welche gegen 175° zu sintern beginnen und bei 202° schmelzen. Die Säure löst sich leicht in Äther und heißem Alkohol. Letztere Lösung rötet blaues Lackmuspapier und färbt sich nicht durch Eisenchlorid oder Chlorkalklösung. Ammoniak löst die Säure träge, Kalilauge dagegen leicht, aus welchen Lösungen die Säure durch Salzsäure in weißen Flocken wieder abgeschieden wird. Zu weiteren Versuchen reichte leider das Material nicht.

Squamatsäure.

Diese Säure fand sich in der Kaliumbicarbonatlösung von I vor und blieb, als diese Lösung mit Salzsäure übersättigt und

mit Äther ausgeschüttelt wurde, ungelöst; nur ist eine möglichst geringe Menge Äther zu nehmen, um die Säure vollständig zu erhalten. Die Rohsäure ist meist durch einen geringen Gehalt von Destrictinsäure schwach bläulich gefärbt; jedoch wird die Säure beim Umkristallisieren aus heißem Eisessig unter Zusatz von etwas Tierkohle sofort farblos und rein erhalten. Bezüglich der Eigenschaften usw. dieser Säure sei hier auf meine früheren Mitteilungen darüber[1]) verwiesen.

Cladestin

wurde aus den Ätherlösungen erhalten, nachdem dieselben nacheinander mit Kaliumbicarbonatlösung und Sodalösung gewaschen worden waren. Der Äther wurde abdestilliert, der Rückstand wiederholt mit Petroläther ausgekocht und letzterer heiß abfiltriert, wobei das Cladestin im wesentlichen ungelöst blieb. Das Ungelöste wurde dann in Äther gelöst, diese Lösung mit Tierkohle behandelt und der Äther bis auf ein kleines Volumen abdestilliert, wobei sich das Cladestin als weißes kristallinisches Pulver abschied. Die Mutterlauge wurde dann beseitigt und das Cladestin durch Umlösen aus verdünntem heißen Aceton rein erhalten. Zu meinen früheren Angaben über die Eigenschaften dieses Körpers habe ich hinzuzufügen, daß der Schmelzpunkt desselben anstatt bei 252° ohne vorhergehende Färbung der Substanz jetzt bei 242°—245° gefunden wurde, daß es ohne Kristallwasser kristallisiert und daß es bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure kein Alkyljodid entbindet, aber sich dabei derart verändert, daß es nun in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung mehr gibt.

0,1441 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,3945 g CO_2 und 0,1287 g H_2O.

Daraus leite ich mit Bezug auf die betreffende Molekulargewichtsbestimmung die Formel $C_{50}H_{80}O_8$ für das Cladestin ab.

	Berechnet:	Gefunden:
C	74,29	74,66 %
H	9,97	9,98 „ .

In 12,17 g Aceton gelöst, gaben 0,118 g Cladestin $\Delta = 0{,}019°$, woraus $M = 812$ folgt, ferner 0,080 g Substanz in 14,32 g Aceton $\Delta = 0{,}012°$, mithin $M = 783$. Die obige Formel ergibt für $M = 808{,}64$.

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 450; 70, 409.

Von den beiden Proben Flechte enthielt die erstere nahezu 0,1 % Cladestin, die andere dagegen nur Spuren. In naher Beziehung zu dem Clastestin scheint die

Cladestinsäure

zu stehen, deren Gehalt in den beiden Flechtenproben im umgekehrten Verhältnis des Cladestingehalts gefunden wurde. Ein kleiner Teil Cladestinsäure ging bei II in die Kaliumbicarbonatwaschung über, der dann nach deren Fällung mit Salzsäure an Äther übergeführt wurde. Aus der Ätherlösung wurde zunächst die kleine Menge Destrictinsäure, welche darin enthalten war, durch Verdunsten der Lösung beseitigt und dann durch wenig Äther die Cladestinsäure wieder gelöst und mit der betreffenden Hauptmenge vereinigt, welche beim Waschen der Ätherlösungen von I und II mit Sodalösung erhalten war. Die ersten Waschungen sahen schwarz bis schwarzgrün aus und enthielten neben Cladestinsäure noch minimale Mengen Usninsäure, welche in den Ätherlösungen noch vorhanden waren; die folgende Waschung war rötlich gefärbt, während die dritte Waschung kaum noch gefärbt war und auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure nur schwache Trübung gab. Sämtliche Waschflüssigkeiten wurden so rasch wie möglich mit Salzsäure übersättigt, mit Äther ausgeschüttelt und dieser abdestilliert, wobei in beiden Proben ein brauner amorpher Rückstand blieb. Dieser Rückstand wurde sodann mit so viel Aceton vermischt, daß eine zähe Lösung entstand und diese 48 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur in verschlossenen Gefäßen stehen gelassen, wobei die vorhandene sehr geringe Menge Usninsäure auskristallisierte. Die dunkelbraune Mutterlauge wurde dann abgesaugt, verdunstet und der Rückstand in Äther aufgenommen. Nach Behandlung der letzteren Lösung mit Tierkohle wurde der Äther wieder abdestilliert, der Rückstand in wenig Aceton gelöst und mit n-Ammoniak schwach übersättigt. Die noch mit Wasser verdünnte Lösung wurde hierauf mit Chlorbaryumlösung tropfenweise vermischt, bis die Lösung nur noch schwach gefärbt war. Die nunmehrige Lösung gab auf Zusatz von Salzsäure einen schwach fleischfarbenen flockigen Niederschlag von Cladestinsäure, die mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann an der Luft getrocknet wurde.

Der Barytniederschlag bestand aus cladestinsaurem Baryum, nur war die in demselben enthaltene Säure weniger rein. Der noch feuchte Niederschlag wurde mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und die abgeschiedene Säure mit Äther aufgenommen, der beim Verdunsten einen braunen Rückstand zurückließ.

Zur Analyse diente in I. reinste Substanz, zu II. desgleichen von einer anderen Darstellung, zu III. Substanz, ohne Behandlung mit Chlorbaryum, zu IV. Säure aus dem Barytniederschlag. Es gaben:

I. 0,1833 g, im Exsikkator getrocknet, 0,4645 g CO_2 u. 0,142 g H_2O.
II. 0,1364 g, im Exsikkator getrocknet, 0,345 g CO_2 u. 0,0983 g H_2O.
III. 0,2635 g, bei 100° getrocknet, 0,660 g CO_2 und 0,1977 g H_2O.
IV. 0,2305 g, bei 100° getrocknet, 0,5775 g CO_2 und 0,1645 g H_2O.

Mit Bezug auf die weiteren Bestimmungen leite ich aus diesen Resultaten für die Cladestinsäure die Formel $C_{50}H_{74}O_{12}$ ab.

	Berechnet:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	69,23	69,16	68,98	68,31	68,32 %
H	8,60	8,66	8,08	8,39	7,99 „ .

Offenbar lag in III und IV eine leicht oxydierte Säure vor, wie wohl auch aus der braunen Farbe geschlossen werden darf, welche die betreffenden Fraktionen besaßen.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode ergab folgendes: 0,069 g Substanz in 12,21 g Aceton ergaben $\Delta = 0{,}011°$, daher $M = 858$, ferner 0,181 g Substanz in derselben Menge Aceton $\Delta = 0{,}0295°$, mithin $M = 839$. Die obige Formel ergibt für $M = 866{,}59$.

Die Cladestinsäure bildet in reinster Form ein blaß fleischfarbenes amorphes Pulver, das lufttrocken weder im Exsikkator bei gewöhnlicher Temperatur einen Verlust gibt, noch beim Erhitzen auf 100°. Jedoch schmilzt die Säure bei 82° zu einer dunkelbraunen, beim Erkalten rasch erstarrenden Masse. Die Säure enthält kein Alkyloxyl, sie löst sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Äther, Aceton, Alkohol, Essigäther, Chloroform, Benzol und Eisessig, nicht in Wasser. Alle diese Lösungen sehen gelblichrot aus. Die Auflösung in Alkohol reagiert deutlich sauer und gibt mit wenig Eisenchlorid intensiv dunkelbraunrote Färbung, die durch wenig Chlorkalklösung entfärbt wird. Die Säure schmeckt intensiv bitter. Konzentrierte Schwefelsäure färbt die Säure dunkelrot und löst sie bald mit gelblichroter Farbe,

welche beim gelinden Erwärmen erst purpurrot, dann aber schwärzlich wird. Sodalösung löst die Säure mit gelblichgrüner Farbe, überschüssigen Ammoniak mit intensiv stahlgrüner Farbe, dagegen Kali- und Natronlauge im Überschuß blutrot; Salzsäure erzeugt in diesen Lösungen einen fleischfarbenen Niederschlag und oft vorübergehend feuerrote Färbung der betreffenden Flüssigkeit.

Wird die Säure genau mit Ammoniak neutralisiert, so wird eine schwach grünlichgelbe Lösung erhalten, welche mit Chlorbaryum einen grauweißen flockigen Niederschlag gibt, der sich wenig in kaltem Wasser löst und nach dem Trocknen zu unansehnlichen Brocken austrocknet.

0,320 g bei 100° getrocknete Verbindung gaben beim Verbrennen 0,0385 g SO_4Ba.

0,375 g bei 100° getrocknete Verbindung von einer anderen Darstellung gaben 0,046 g SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_{50}H_{73}O_{12})_2Ba$:	Gefunden:	
Ba	7,35	7,02	7,22 %.

Die Cladestinsäure läßt sich nicht vollständig durch Chlorbaryum ausfällen, jedoch zeigt der nicht ausgefällte Teil der Säure gegen den ausgefällten, wenn für sich dargestellt, keinen Unterschied im Verhalten; derselbe gibt, mit Ammoniak neutralisiert, die gleiche Fällung mit Chlorbaryum, wie die aus dem Barytsalz dargestellte Säure.

Die Zusammensetzung, einige Eigenschaften und besonders das quantitative Vorkommen der Cladestinsäure in fraglicher Flechte legen es nahe, daß zwischen dieser Säure und dem Cladestin Beziehungen bestehen, etwa in der Art, daß die Pflanze die Cladestinsäure aus dem Cladestin durch Oxydation zu bilden vermag: $C_{50}H_{80}O_8 + 7O = C_{50}H_{74}O_{12} + 3H_2O$. Die Cladestinsäure enthält eine Carboxylgruppe, sie ist $C_{49}H_{73}O_{10}.CO_2H$; diese Carboxylgruppe dürfte wohl durch Oxydation eines Methyls entstanden sein, das im Cladestin vorhanden war.

Destrictinsäure.

Dieser Farbstoff wird, wie oben angegeben, in Verbindung mit Kalium erhalten, die zum größeren Teil als schwarze Schicht an der Oberfläche der Kaliumbicarbonatlösung erscheint,

zum kleineren Teil in dieser Lösung gelöst ist und dieselbe schwach rotviolett färbt. Die fragliche Abscheidung wurde abfiltriert, das Filter mit seinem Inhalt auf gut saugender Unterlage ausgebreitet und noch feucht in einem Kolben mit reinem Wasser übergossen, wobei sich der größere Teil dieser Verbindung mit purpurvioletter Farbe löste. Hierzu wurde überschüssige verdünnte Salzsäure gegeben und der Farbkörper mit Äther ausgeschüttelt, welcher sich dabei sofort prächtig purpurviolett färbte, indes diese Farbe im Laufe von 24 Stunden unter Abscheidung des Farbstoffs auf der Papiermasse fast vollständig verlor. Die Papiermasse wurde abfiltriert, mit etwas Wasser nachgewaschen und an der Luft getrocknet.

Was dann die in der Kaliumbicarbonatlösung enthaltene Menge Farbstoff betrifft, so wurde diese Lösung mit überschüssiger Salzsäure versetzt, mit Äther ausgeschüttelt und der Äther in einem Becherglas, das mit Filterpapier ausgelegt war, verdunstet und nochmals Äther hinzugegeben, welcher die fremden Substanzen löste, während der Farbstoff am Filterpapier haften blieb. Letzteres wurde mit wenig verdünnter Salzsäure befeuchtet, mit etwas Wasser nachgewaschen und dann ebenfalls an der Luft getrocknet.

Diese blau bis schwarz gefärbten Papiere wurden nun im Soxhletapparat mit Chloroform extrahiert, das sich hierbei prächtig purpurviolett färbte, das Chloroform bis auf wenige Kubikzentimeter abdestilliert und der Rest freiwillig verdunsten gelassen. Dabei blieb die Destrictinsäure als ein schwarzes Pulver zurück. Dasselbe wurde mit etwas Äther gekocht, nach 12 Stunden vom Äther getrennt und noch mit etwas Äther nachgewaschen, sodann an der Luft getrocknet. Der so erhaltene Farbstoff, die Destrictinsäure, gibt bei 100° keinen Verlust und verändert sich dabei nicht im geringsten.

0,0468 g, bei 100° getrocknet, gaben nun 0,1049 g CO_2 und 0,0228 g H_2O.

Daraus folgt für die Destrictinsäure die Formel $C_{17}H_{18}O_7$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	61,05	61,13 %
H	5,42	5,45 „.

Die Destrictinsäure bildet aus Äther oder Chloroform abgeschieden ein schwarzes, gegen 215° schmelzendes Pulver, das

im Sonnenlichte einen rötlichen Stich zeigt. Für das bloße Auge erscheint dieses Pulver amorph, bei 1160facher Vergrößerung wird aber erkannt, daß es aus das Licht violett hindurchlassenden Prismen besteht, die unregelmäßig geformte Aggregate bilden. Im auffallenden Lichte erscheinen diese Aggregate schwarz.

Dieser Farbstoff löst sich mit rotvioletter Farbe ziemlich gut in heißem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten als schwarzes Pulver wieder ab. Noch ehe diese Abscheidung beginnt, zeigt diese Lösung keine Einwirkung auf blaues Lackmuspapier und hat daher dieser Stoff mit Unrecht den Namen Destrictinsäure erhalten; diese Lösung gibt ferner mit wenig Eisenchlorid schwarzgrüne Färbung und scheidet zugleich einen schwarzen Lack ab, mit Chlorkalklösung dagegen eine hellblaue Färbung und scheidet sich allmählich unter Entfärbung der Lösung ein hellblauer Niederschlag ab.

Die Destrictinsäure löst sich in kaltem Aceton, Essigäther oder Benzol wenig, sehr leicht aber darin beim Kochen. Äther löst in der Kälte die kristallisierte Substanz kaum, beim Erwärmen indes besser, jedoch nicht reichlich; wird aber der Farbstoff aus seiner Alkaliverbindung durch Salz- oder Schwefelsäure abgeschieden, so löst sich derselbe, wenn sofort Äther hinzugegeben wird, reichlich in Äther, scheidet sich aber beim Stehen dieser Lösung bald in kleinen schwarzen Kristallaggregaten ab. Auf Papier scheidet sich dieser Farbstoff, wenn die Lösung nicht zu konzentriert ist, mit schön blauer Farbe ab, aus konzentrierter Lösung dagegen mit schwarzblauer bis schwarzer Farbe. Eisessig löst kalt wenig, leicht dagegen beim Erwärmen. Das beste Lösungsmittel für diesen Farbstoff ist unbedingt Chloroform, welches denselben schon in der Kälte sehr leicht löst, besonders aber beim Erwärmen. Die Chloroformlösungen besitzen eine prächtige purpurviolette Farbe, während bei den Lösungen in Eisessig oder Essigäther ein rötlicher Ton sich zeigt, bei der in Alkohol ein bräunlichroter Ton.

Werden die Auflösungen in Chloroform, Benzol, Äther oder Essigäther mit wenig Sodalösung geschüttelt, so werden dieselben vollkommen entfärbt und wird entweder eine violette Abscheidung der Natriumverbindung erhalten oder auch je nach

der Konzentration der Sodalösung und der Menge des vorhandenen Farbstoffes nur eine rotviolette Lösung. Wird zur letzteren Lösung überschüssige Salzsäure gebracht und mit Äther geschüttelt, so nimmt dieser sofort den Farbstoff mit purpurvioletter Farbe auf, und scheidet ihn nach kurzer Zeit in der Hauptsache als Pulver wieder ab. Dieses Pulver besteht aus verschieden geformten Kristallaggregaten, keineswegs aus Sphärokristallen, wie Zopf behauptet.

Der Farbstoff löst sich in Natrium- oder Kaliumcarbonatlösung sehr wenig, selbst beim Kochen. Da nun aber, wie wir oben gesehen haben, die Kaliumverbindung, welche beim Schütteln der Extraktionsflüssigkeit erhalten wurde, sich in Wasser sehr leicht löste, so dürfte diese Verschiedenheit wohl darauf zurückzuführen sein, daß diese Verbindung in amorpher Form erhalten wurde und daß jene Ätherlösung den Farbstoff selbst in amorpher Form enthielt. Damit erklärt sich dann auch, daß die anfängliche Ätherlösung sehr weit abdestilliert werden kann, ohne daß sich dieser Farbstoff abscheidet. Derselbe dürfte wohl auch in amorpher Form in der Flechte enthalten sein.

Cetraria terrestris (*Schaer.*)
= *Cetraria juniperina L. var. genuina Körber* = *Cetr. juniperina L. var. terrestris* (*Schaer*).

Über diese Flechte habe ich schon früher[1]) berichtet. Die damalige Flechte war auf Moos gewachsen, stammte aus Oberschwaben und enthielt Chrysocetrarsäure, Vulpinsäure und l-Usninsäure. Die heutige Flechte, welche mir Hr. John übersandte, stammt vom Gemmipaß und wurde in einer Höhe von 2250 m direkt auf dem Boden gesammelt. Der Thallus dieser Flechte ist grünlichgelb, sehr kraus und gesäumt von citrongelben Soredien.

Die Flechte, deren Menge 10 g betrug, wurde zunächst mit Äther extrahiert, wonach dieselbe schwach gelb gefärbt war, dann mit Aceton.

Die Ätherlösung enthielt Chrysocetrarsäure, deren Schmelzpunkt zu 198°—199° gefunden wurde, Vulpinsäure, Schmelzpunkt 146°, und minimale Spuren l-Usninsäure, und betrug der

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 306.

Gehalt der Flechte an Chrysocetrarsäure 1,25 %, an Vulpinsäure 0,6 % und an l-Usninsäure Spuren. Es übertrifft daher diese Flechte bezüglich des Gehaltes an Chrysocetrarsäure bei weitem den der *Cetraria pinastri Scop.*, der von Zopf[1]) zu noch nicht ganz 0,5 % gefunden wurde, als auch den der *Cetraria alvarensis* (*Cetr. tubulosa, Schaer.*).

Was dann die Acetonlösung betrifft, so war dieselbe gelb gefärbt. Diese Lösung wurde durch Destillation auf ein kleines Volumen gebracht, wobei sich eine gelblichweiße Masse abschied, während die Mutterlauge gelb gefärbt war. Letztere wurde durch Absaugen getrennt und dann verdunstet, wobei ein gelber Firnis in geringer Menge zurückblieb, der sich leicht in Aceton und Alkohol löste und unkristallisierbar war. Die vorbezeichnete Abscheidung bestand dagegen aus hyalinen Massen, welche durch wiederholtes Umlösen aus heißem Eisessig gereinigt wurden.

Ich nenne diese Substanz Terrestrin. Dasselbe ist amorph, löst sich sehr schwer in heißem Aceton oder Alkohol und scheidet sich daraus beim Erkalten in hyalinen kugligen Massen zum größeren Teil wieder aus; es ist unlöslich in Äther und Chloroform, leicht löslich dagegen in heißem Eisessig, aus welchem es sich beim Erkalten ebenfalls in durchsichtigen kugligen Massen abscheidet. Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt bei 195°. In Natronlauge, sowie in Wasser löst es sich nicht, selbst nicht beim Erhitzen. Dagegen löst sich das Terrestrin leicht und farblos in konzentrierter Schwefelsäure, die sich dann beim Erhitzen bräunt. Es ist geschmacklos, reagiert in Acetonlösung neutral; diese Lösung färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

Cetraria glauca (*L.*) *Ach.*

Diese Flechte wurde bei Wildbad auf Nadelholz gesammelt. Der Äther schied bei der Extraktion eine ansehnliche Kristallisation aus, welche aus Atranorin bestand. Die hiervon getrennte Lösung wurde mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen und gab dann bei der Destillation noch etwas Atranorin. Die Kaliumbicarbonatlösung wurde mit Salzsäure übersättigt und

[1]) Zopf, Flechtenstoffe, 1907, S. 99.

mit Äther ausgeschüttelt, der nun bei seiner Destillation eine kristallisierte Säure zurückließ, welche, in heißem Eisessig gelöst, beim Erkalten dieser Lösung in hübschen, bei 131°—132° schmelzenden Blättchen sich abschied und Caperatsäure war.

Damit wird das von Zopf[1]) angeführte Vorkommen von Atranorin und Caperatsäure in dieser Flechte bestätigt.

Cetraria stuppea Fw.
= Cornicularia aculeata var. stuppea Fw. = Cornicularia aculeata var. alpina, Schaer.

Diese Flechte verdanke ich Hrn. H. Sandstede, welcher sie im Ostermoor bei Zwischenahn sammelte. Fragliche Flechte wurde schon von Zopf[2]) untersucht, die von Lengerich (Westphalen) stammte und Protolichesterinsäure und einen in körniger Form sich abscheidenden Körper in geringer Menge enthielt, der ein weißes Pulver bildete, bei 197°—198° schmolz, in kaltem absoluten Alkohol sehr schwer, in heißem leichter löslich war, sich in Äther schwer löste, nicht in Kalilauge.

Die zerkleinerte Flechte wurde von mir mit Äther extrahiert und dieser mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen. Dabei trübte sich die Waschflüssigkeit sehr stark und schied eine flockige Substanz ab, von welcher die Lösung durch Filtration und Absaugen getrennt wurde.

Die entsäuerte Ätherlösung hinterließ nun bei der Destillation einen nicht unbedeutenden, nahezu weißen kristallinischen Rückstand, der mit kochendem Ligroin behandelt wurde, um daraus geringe Menge harziger färbender Substanz zu beseitigen. Sodann wurde diese Substanz wiederholt aus heißem Aceton umgelöst und so als ein weißes kristallinisches Pulver erhalten.

0,1855 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,496 g CO_2 und 0,1575 g H_2O.

Hieraus leite ich für diese Substanz, die ich Cornicularin nenne, die Formel $C_{28}H_{44}O_5$ ab.

	Berechnet:	Gefunden:
C	72,98	72,92 %
H	9,63	9,50 „ .

[1]) Ann. Chem. 306, 311.
[2]) Ann. Chem. 336, 64.

Diese Formel findet ihre Bestätigung durch die Siedepunktsbestimmung der betreffenden Acetonlösung, denn es gaben 0,179 g in 13,07 g Aceton gelöst $\Delta = 0{,}050^0$, woraus sich $M = 457$ berechnet, während die Formel $C_{28}H_{44}O_6$ $M = 460{,}35$ ergibt.

Das Cornicularin bildet kleine sphärische Aggregate, welche bei 100° keinen Verlust zeigen und bei 230° schmelzen; es löst sich wenig in kochendem Benzol, Chloroform oder Äther, darin in Spuren bei gewöhnlicher Temperatur, kaum in kochendem Ligroin, dagegen ziemlich gut in heißem Aceton oder Alkohol, aus welchen Lösungen es sich beim Erkalten wieder in kugligen Formen zum Teil abscheidet. Seine neutral reagierende alkoholische Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid intensiv dunkelbraun. Verdünnte Kalilauge und Pottaschelösung nehmen diese Substanz nicht auf. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Cornicularin bei gewöhnlicher Temperatur mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Braun übergeht.

Mit dem von Zopf in fraglicher Flechte beobachteten indifferenten Körper scheint das Cornicularin nicht identisch, wohl aber verwandt zu sein.

Es wurde oben eine flockige Substanz erwähnt, welche sich aus der Kaliumbicarbonatlösung abgeschieden hatte. Diese Substanz, ein Kaliumsalz, wurde mit Salzsäure behandelt und die betreffende Säure mit Äther ausgeschüttelt, welcher sie beim Verdunsten als einen farblosen Firnis zurückließ, der sich leicht von der betreffenden Gefäßwandung loslösen ließ. Diese Substanz erwies sich als Dilichesterinsäure.

0,1782 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,420 g CO_2 u. 0,1435 g H_2O.

	Berechnet für $C_{36}H_{60}O_{10}$:	Gefunden:
C	66,20	66,13 %
H	9,26	9,26 „ .

Die vom dilichesterinsauren Kalium abfiltrierte Lösung wurde mit Salzsäure übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt, letzterer zum größern Teil abdestilliert und der Rest freiwillig verdunsten gelassen. Dabei blieb ein blättrig kristallinischer Rückstand zurück, in welchem körnige Kristalle eingestreut waren, die beim schwachen Erwärmen mit Benzol ungelöst blieben. Die aus der Benzollösung beim Verdunsten derselben

erhaltene Kristallisation schmolz bei 102°. Diese Masse wurde wiederholt aus heißem Benzol umkristallisiert, wobei sich der Schmelzpunkt auf 108°—109° erhob und nun konstant blieb.

0,1768 g dieser Säure, bei 90° getrocknet, gaben 0,4293 g CO_2 und 0,146 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_5$:	Gefunden:
C	66,20	66,22 %
H	9,26	9,24 „ .

Bei $c = 2$, $t = 15$, $l = 220$ wurde für die chloroformische Lösung dieser Säure $\alpha_D = + 0{,}61°$ gefunden, mithin $[\alpha]^{15}/_D = + 13{,}8°$. Die fragliche Säure ist also Proto-α-lichesterinsäure.

Die in erwärmtem Benzol unlösliche Substanz, welche als körnige Kristalle erhalten wurde, wurde durch Umkristallisieren aus kochendem Chloroform gereinigt und nun in Form eines weißen kristallinischen Pulvers erhalten.

0,1251 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,3235 g CO_2 und 0,0962 g H_2O.

Daraus folgt für die Formel dieser Substanz $C_{19}H_{28}O_4$.

	Berechnet für $C_{19}H_{28}O_4$;	Gefunden:
C	70,54	70,53 %
H	8,56	8,60 „ .

Diese Substanz ist nun eine echte Säure, die ich Stuppeasäure nenne. Dieselbe bildet mikroskopisch kleine kuglige Kristallaggregate, welche bei 222° unter Schäumen schmelzen. Die Stuppeasäure schmeckt deutlich bitter. In Äther und in Benzol löst sie sich schwer, ziemlich schwer auch in heißem Alkohol, Chloroform oder Eisessig, kaum darin bei gewöhnlicher Temperatur. Die alkoholische Lösung rötet blaues Lackmuspapier und gibt mit wenig Eisenchlorid eine schwach bräunliche Färbung, keine Färbung dagegen mit Chlorkalklösung. Beim Erhitzen der Säure mit Jodwasserstoffsäure entsteht kein Alkyljodid. Verdünnte Kalilauge löst die Säure nur langsam, welche daraus durch Salzsäure in weißen Flocken gefällt wird. Kaliumbicarbonatlösung löst die Säure äußerst träge, nimmt sie aber aus deren ätherischer Lösung leicht auf. Konzentrierte Schwefelsäure färbt die Säure rot und nimmt zugleich eine rötliche Farbe an. Beim Erhitzen wird aber die Stuppeasäure gelöst und färbt sich die Lösung dunkelbraunrot.

Von der Molekulargewichtsbestimmung dieser Säure mußte wegen der Schwerlöslichkeit derselben leider abgesehen werden.

Nach der Extraktion dieser Flechte mit Äther folgte eine solche mit Aceton, welche jedoch nichts Bemerkenswertes ergab

Die *Cetraria stuppea* enthält also nach der vorliegenden Untersuchung Cornicularin, Stuppeasäure, Proto-α-lichesterinsäure und Dilichesterinsäure. Zopf fand darin neben einem indifferenten Körper Protolichesterinsäure, jedoch wurde diese nicht analysiert und könnte es sich in derselben möglicherweise um Proto-α-lichesterinsäure handeln.

Cetraria aculeata (*Schreber*) *Fr.* = *Cetraria coelocaula Fw.* = *Cornicularia aculeata var. acanthella Ach.*

Diese Flechte wurde erstmals von mir[1]), dann von Zopf[2]) untersucht. Meine Flechte stammte von der Gerlinger Höhe in der Nähe der Solitude (bei Stuttgart), wo sie in Gemeinschaft von *Cetraria islandica* und *Cladonia rangiformis* vorkommt und welche einen Gehalt an Rangiformsäure ergab, während die von Zopf untersuchte Flechte von sandigem Heideboden bei Tecklenburg (Westfalen) stammte und einen Gehalt von Protolichesterinsäure zeigte. Jedoch wurde die als Protolichesterinsäure angesprochene Säure nicht analysiert, so daß dieselbe nach den vorliegenden Angaben ebenso Proto-α-lichesterinsäure sein könnte. Die mir jetzt vorliegende Flechte verdanke ich der Güte des Hrn. H. Sandstede, welcher dieselbe an zwei Stellen im Ostermoor bei Zwischenahn in einer Gesamtmenge von 590 g sammelte. Diese Stellen waren einige Hundert Meter voneinander entfernt und darnach auch die Flechte abgesondert.

Beide Proben wurden je für sich erst mit Äther, dann mit Aceton extrahiert, der Äther in beiden Fällen mit Kaliumbicarbonatlösung entsäuert und darauf abdestilliert, wobei nur eine grünliche Schmiere in geringer Menge zurückblieb, die beseitigt wurde. Die Kaliumbicarbonatlösung war klar, jedoch braun gefärbt; dieselbe wurde mit Salzsäure übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt, welcher bei seiner Destillation einen bräunlich gefärbten öligen Rückstand zurückließ, der bald kristallinisch erstarrte. Erwärmtes Benzol löste diesen Rückstand leicht und dann schieden sich beim Erkalten hübsche

[1]) Dies. Journ. [2] 65, 550.
[2]) Ann. Chem. 336, 65.

Kristallblätter ab, die noch zweimal aus erwärmtem (ca. 50°) Eisessig umkristallisiert wurden. Diese Säure bildete dann weiße atlasglänzende Blättchen, welche bei 104°—105° begannen zu sintern, aber erst bei 109°—110° schmolzen.

0,1902 g im Exsikkator getrocknete Substanz gaben 0,4845 g CO_2 und 0,1655 g H_2O.

Die Säure wurde nochmals aus 50° warmem Eisessig umkristallisiert; dieselbe sinterte jetzt abermals bei 104°—105° und schmolz bei 108°.

0,1206 g, bei 90° getrocknet, gaben 0,3072 g CO_2 u. 0,1044 g H_2O.

Diese Säure ist somit Protolichesterinsäure, der ich die Formel $C_{18}H_{30}O_4$ beilege, welche

	verlangt:	gefunden:	
C	69,62	69,47	69,47 %
H	9,74	9,73	9,68 „.

Die aus den Mutterlaugen erhaltene Säure wurde wiederholt aus warmem Eisessig umkristallisiert und gab dann 68,06% C und 9,55% H, nach dem nochmaligen Umkristallisieren aus Eisessig 67,93% C und 9,49% H; es war also Proto-α-lichesterinsäure zugegen. Es wurde der kleine Rest Säure, welcher noch vorhanden war, in Kaliumbicarbonatlösung gelöst und darein Kohlendioxyd geleitet, wobei eine blättrige Fällung entstand, die nach dem Umlösen aus heißem Eisessig atlasglänzende Blätter ergab, welche bei 108°—109° schmolzen. Zur Analyse reichte die erhaltene Menge nicht hin. Der durch Kohlendioxyd nicht gefällte Anteil dieses Gemenges wurde mittels Salzsäure und Äther abgeschieden und schließlich aus verdünnter Essigsäure in dünnen farblosen Blättchen erhalten, welche bei 102° schmolzen und aus Protolichesterinsäure bestanden.

0,1365 g, im Exsikkator getrocknet, gaben 0,3495 g CO_2 und 0,1205 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	69,62	69,89 %
H	9,74	9,87 „.

Zopf gibt den Schmelzpunkt der Protolichesterinsäure zu 104°—105° an; ich fand denselben früher zu 109°, dann bei 106°—107°, oben zu 109°—110°, hierauf zu 108° und zuletzt zu 102°. Diese Differenz hängt zweifellos von der Form der Kristalle ab; sind die Kristalle derb, so zeigen sie den höheren

Schmelzpunkt, während wenn sie kleine, zarte Blättchen sind, wie solche bei gestörter Kristallisation aus Eisessig erhalten werden, dieselben schon bei 102° schmelzen.

Wird die mit Äther extrahierte Flechte noch mit Aceton ausgezogen, so scheidet sich aus der Acetonlösung beim Erkalten ein weißer Körper in geringer Menge ab, von welchem noch etwas mehr zu erhalten ist, wenn die Acetonlösung auf ein geringes Volumen durch Destillation gebracht wird. Nur ist die zuletzt erhaltene Substanz gefärbt und erweist es sich als zweckmäßig, dieselbe vorher aus heißem Aceton oder Alkohol umzulösen, ehe sie mit der ersteren vereinigt wird.

Wird sodann diese Substanz wiederholt aus kochendem Eisessig umkristallisiert, so lassen die kleinen runden Blättchen, in welchen diese Substanz erhalten wird, schließlich deutlich kristallinische Struktur erkennen. Ich nenne diese Substanz **Acanthellin.**

0,2122 g bei 100° getrockneter Acanthellin gaben 0,508 g CO_2 und 0,197 g H_2O.

Hieraus leite ich für das Acanthellin die Formel $C_{18}H_{24}O_5$ ab.

	Berechnet:	Gefunden:
C	65,40	65,09 %
H	10,37	10,39 „ .

Eine Molekulargewichtsbestimmung konnte wegen ungünstiger Löslichkeitsverhältnisse des Acanthellins nicht ausgeführt werden; wahrscheinlich ist dasselbe mit dem Cornicularin, von dem es sich um $C_{10}H_{10}$ unterscheidet, verwandt.

Das Acanthellin schmilzt bei 188°; es bildet lufttrocken unansehnliche weiße Brocken, welche beim Zerreiben ein weißes Pulver geben. Es löst sich kaum in Äther, sehr schwer in Aceton und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur, bei weitem besser beim Kochen, ziemlich gut in heißem Eisessig, nicht in Chloroform, heißem Wasser, Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat. Seine alkoholische Lösung gibt mit wenig Eisenchlorid keine Färbung.

Wird aus der konzentrierten Acetonlösung nach Beseitigung des gefärbten Acanthellins durch Destillation das Aceton entfernt, so hinterbleibt eine bräunliche Harzmasse, die beim Durchkneten mit kaltem Wasser an dieses eine süß schmeckende Substanz abgibt. Wird die wäßrige Lösung durch wiederholte

Filtration und Behandlung mit Tierkohle geklärt und dann bei etwa 30° verdunstet, so hinterbleibt ein schwach gelblicher sirupöser Rückstand, der im Exsikkator gegen 10% seines Gewichts an Wasser zurückhält, das aber bei 90° leicht entweicht.

0,1807 g bei 90° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen 0,0028 g kohlensäurefreie Asche, 0,2685 g CO_2 und 0,118 g H_2O.

Daraus folgt für die aschefreie Substanz die Formel $C_{12}H_{16}O_{11}$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	41,62	41,16 %
H	7,57	7,42 „.

Diese Substanz schmeckt, wie schon bemerkt, süß, reagiert neutral, löst sich leicht in Wasser, gut in Aceton und Alkohol, nicht in Äther, Chloroform oder Benzol. Bei $c = 4{,}514$ in Wasser und $t = 15°$ zeigt diese Substanz keine Ablenkung des polarisierten Lichtes; sie reduziert auch nicht Fehlingsche Lösung für sich oder nach dem Kochen mit 5prozent. Schwefelsäure und gibt mit Phenylhydrazin keine Verbindung. Beim anhaltenden Kochen dieser Substanz mit 5prozent. Schwefelsäure blieb dieselbe im wesentlichen unverändert; nur Spuren einer Säure hatten sich gebildet. Mannit, dessen Bildung bei diesem Prozeß erwartet wurde, war nicht entstanden.

Trotz dieser Nichtbildung von Mannit halte ich diese Substanz für Dimannit, der aber verschieden zu sein scheint von von dem Mannitäther, den Vignon durch Erhitzen von Mannit erhielt. Es ist dabei daran zu erinnern, daß Mannit in mehreren Flechten vorkommt; es ist daher nicht ausgeschlossen, daß die Pflanze aus Dimannit den Mannit erzeugt oder vice versa den Mannit im vorliegenden Falle in Dimannit überführt.

Die zweite Probe Flechte ergab in der ätherischen Lösung als Säure nur kleine Mengen von Proto-α-lichesterinsäure, in der Acetonlösung wie die vorige Probe Acanthellin und Dimannit. Die fragliche Säure schmolz bei 109°—110°.

I. 0,1825 g der im Exsikkator getrockneten Säure gaben 0,4485 g CO_2 und 0,1545 g H_2O.

Die Säure wurde nochmals aus warmem Eisessig umkristallisiert und schmolz abermals bei 109°—110°.

II. 0,1997 g, bei 90° getrocknet, gaben 0,484 g CO_2 u. 0,1635 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{32}O_5$:	Gefunden: I.	II.
C	66,20	67,02	66,15 %
H	9,26	9,45	9,16 „.

Während die erste Probe dieser Flechte einen Gehalt an Protolichesterinsäure neben Proto-α-lichesterinsäure zeigt, fehlt erstere Säure in der anderen Probe. Dagegen enthalten beide Proben Acanthellin und Dimannit.

Sticta Pulmonaria (L.) Schaerer.

Aus dieser Flechte wurde von mir früher[1]) durch Extraktion derselben mit Äther die von Knop und Schnedermann schon erhaltene Stictasäure in einer Menge von 0,16% gewonnen und ihr die Formel $C_{18}H_{14}O_9 = C_{17}H_{11}O_8 . OCH_3$ beigelegt. Vor kurzem habe ich bemerkt, daß die Berechnung des Kohlenstoffgehaltes nach dieser Formel nicht richtig ist, aber auch, daß die analytischen Werte weit besser zu der Formel $C_{19}H_{14}O_9 = C_{18}H_{11}O_8 . OCH_3$ stimmen als zu der damals angeführten Formel:

	Berechnet für $C_{18}H_{14}O_9$:	$C_{19}H_{14}O_9$:	Gefunden:		
C	57,73	59,05	58,39	58,51	58,69 %
H	3,77	3,68	3,77	3,64	3,69 „
	$C_{18}H_{13}O_9K$:	$C_{19}H_{13}O_9K$:			
K	9,47	9,20	—	—	9,20 „.

Um ganz sicher zu sein, habe ich diese Säure von neuem dargestellt und analysiert.

0,1983 g, bei 100° getrocknet, wobei kein Verlust stattfand, gaben 0,430 g CO_2 und 0,0665 g H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_9$:	Gefunden:
C	59,05	59,09 %
H	3,68	3,75 „.

Übrigens ist die Extraktion dieser Flechte mittels Äther sehr unvollkommen und wird zweckmäßig der Äther durch Aceton ersetzt, welches die Stictasäure, namentlich in der Wärme, sehr gut löst. So gab z. B. 1 kg Flechte bei der jetzigen Extraktion mit Äther 1,6 g Stictasäure und dann mit Aceton direkt noch 15,1 g. Der Gehalt der fraglichen Flechte an Stictasäure beträgt somit gegen 2%. Auf diese Säure ge-

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 441; 70, 491.

denke ich übrigens in einer späteren Mitteilung zurückzukommen.

Parmelia conspersa, Ehrh.

In dieser bei Wildbad gesammelten Flechte fand ich eine besondere Säure, welche ich mit bezug auf ihre Abstammung Conspersasäure nannte.[1]) Nach Zopf[2]) soll diese Säure identisch mit Salazinsäure sein, während dieselbe nach meinen Beobachtungen nur große Ähnlichkeit mit dieser Säure hat.

Inzwischen habe ich fragliche Flechte wiederholt bei Wildbad gesammelt und habe mich abermals von der Eigentümlichkeit der Conspersasäure überzeugen gekonnt.

Die zerkleinerte Flechte wurde mit Äther extrahiert, wobei in dem Siedegefäß eine aus konzentrisch gruppierten weißen Nadeln bestehende Abscheidung stattfand. Die hiervon getrennte Ätherlösung wurde sodann mit einer verdünnten wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen und dadurch eine Trennung der betreffenden Säure von d-Usninsäure erzielt, die im Äther gelöst blieb. Die Waschflüssigkeit wurde sofort mit Salzsäure übersättigt, mit vielem Äther ausgeschüttelt und letzterer dann abdestilliert. Der hierbei erhaltene weiße kristallinische Rückstand, der jedoch gering war, wurde mit der ersten Abscheidung vereinigt und die Gesamtmenge in kochendem Alkohol gelöst, aus welchem beim Erkalten ein Teil der Säure sich abschied, während der Rest durch Verdunsten der Mutterlauge erhalten wurde.

0,1445 g der auskristallisierten und bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,307 g CO_2 und 0,0515 g H_2O.

Daraus leite ich für die Conspersasäure die Formel $C_{20}H_{16}O_{10}$ ab.[1])

	Berechnet:	Gefunden:
C	57,67	57,92 %
H	3,87	3,90 „.

Der Salazinsäure kommt, wie ich in einer späteren Mitteilung zeigen werde, die Formel $C_{15}H_{12}O_8$ bzw. $C_{30}H_{24}O_{16}$ zu, so daß schon aus diesem Grunde eine Identität beider Säuren ausgeschlossen erscheint.

Die Conspersasäure kristallisiert aus heißem Alkohol beim Erkalten in kleinen weißen Nadeln, die gegen 250° unter Zer-

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 39. [2]) Ann. Chem. 340, 298.

setzen schmelzen. Bei raschem Erhitzen wurde der Schmelzpunkt bei 256° beobachtet. Diese Säure löst sich in Kalilauge mit schwach gelber Farbe, aber diese Lösung färbt sich rasch dunkelgelb, dann rotbraun und scheidet eine Verbindung in ziegelroten amorphen Flocken ab. Wird jetzt mit Salzsäure die Masse angesäuert, so scheiden sich orangerote Flocken ab, die sich leicht in Äther lösen. Beim Verdunsten des Äthers bleibt dann eine braunrote amorphe Masse zurück (s. auch den Abschnitt: Lichen d'Auvergne).

Wird ferner die Conspersasäure mit dem gleichen Gewicht frisch geschmolzenen Natriumacetats und dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid eine Stunde lang bei 90° behandelt, dann die pulverige Masse, nachdem sie mit Wasser ausgewaschen ist, in Aceton gelöst und diese Lösung langsam verdunsten gelassen, so scheiden sich warzenförmige Kristallaggregate ab, die nach dem Abspülen mit wenig Aceton, in Alkohol gelöst, mit wenig Eisenchlorid keine Färbung geben. Diese Aggregate schmelzen bei 232°. Außer diesem Derivat bildet sich bei dieser Reaktion noch eine amorphe Verbindung, welche in der acetonischen Mutterlauge gelöst bleibt und beim Verdunsten derselben als farbloser Firnis zurückbleibt. Wird ferner die Conspersasäure mit dem 15fachen Gewicht Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang auf 90° erhitzt und dann auf einem Uhrglase bei 55° verdunsten gelassen, so hinterbleibt ein Rückstand, der fast durchaus strahlig kristallinisch ist, aber total verschieden von dem, welcher unter den gleichen Verhältnissen aus Salazinsäure erhalten wird.

Ich glaube damit bewiesen zu haben, daß die in der Gegend von Wildbad wachsende *Parmelia conspersa* keine Salazinsäure enthält, sondern eine derselben ähnliche Säure, die Conspersasäure, aber ich bezweifle auch nicht, daß diese Flechte in einer anderen Gegend Salazinsäure enthalten kann.

Parmelia prolixa Ach. = Parmelia olivacea L. γ prolixa Ach.

Die Olivaceasäure und das Olivacein habe ich[1]) als Bestandteile der *Parmelia olivacea* (*L.*) angesprochen, aber schon damals meine Verwunderung über das Vorkommen dieser Stoffe

[1]) Dies. Journ. [2] 68, 49.

in fraglicher Flechte ausgesprochen. Ich habe deshalb diese Flechte auf der betreffenden Steinhalde, wo sie reichlich vorkommt, abermals aufgesucht und finde, daß diese Flechte die *Parmelia olivcea γ prolixa Ach.* ist, welche gegenwärtig, und zwar mit Recht, als eine besondere Spezies, als *Parmelia prolixa*, gilt.

Parmelia glabra (*Schaer.*) *Nyl.*

Die alte Spezies *Parmelia olivacea* wurde von Rabenhorst[1]) in *var. corticola* und *var. saxicola* zerlegt, welche aber seither durch Nylander eine weitere Zerlegung in *P. glabra*, *P. subaurifera*, *P. glomellifera*, *P. fuliginosa* und *P. verruculifera* unterworfen wurde. Ich habe nun die als *P. glabra* bezeichnete Flechte, welche auf Laubbäumen und Mauern gesammelt worden war, früher[2]) schon untersucht und darin als einzigen Bestandteil Lecanorsäure gefunden. Die nachträgliche Bestimmung der *Parm. prolixa* und das Vorkommen von Olivaceasäure und Olivacein in dieser Flechte bestimmte mich, bei meinem diesjährigen Aufenthalt in Wildbad diese gewöhnlich als *Parm. olivacea* bezeichneten Flechten, welche dort häufig angetroffen werden, eingehend zu prüfen. Es wurde daher diese Flechte auf Kirschbäumen (*Prunus*), Linden (*Tilia*) und Kasta- (*Aesculus*), sowie auf Mauern (Buntsandstein und Granit) gesammelt und gaben alle diese Proben als einzigen kristallisierbaren Bestandteil Lecanorsäure. Ein äußerer Unterschied dieser Proben konnte allerdings konstatiert werden, als die auf Linden gewachsenen Flechten hellbraun gefärbt waren, die auf Mauern olivenbraun bis schwarzbraun. Erstere Flechten hatten kaum Apothecien, letztere dagegen reichlich Apothecien; allein dieser Unterschied dürfte durch ihr Alter bedingt sein, da die auf Mauern zum Teil wohl hundert und mehr Jahre alt waren, während die auf Linden, da diese vor etwa 20 Jahren gepflanzt wurden, höchstens etwa 20 Jahre alt sein dürften. Ein weiterer Unterschied wurde darin gefunden, daß die ätherische Lösung, welche bei der Extraktion der auf Laubbäumen gewachsenen Flechte nach ihrer Entsäuerung bei der Destillation einen grünlichbraunen Rückstand zurückließ, der hauptsächlich aus

[1]) Rabenhorst, die Lichenen Deutschlands, 1845, S. 57.
[2]) Dies Journ. [2] 68, 539.

Wachssubstanz bestand, jedoch auf Fließpapier gestrichen, dieses deutlich gelb färbte, während bei der auf Mauern gewachsenen Flechte ein braunschwarzer Rückstand blieb, welcher im wesentlichen aus einer dunkel gefärbten harzigen Substanz bestand und auf Flußpapier gebracht, dasselbe intensiv gelb färbte. Es gelang mir indes nicht, in beiden Fällen die gelbfärbende Materie für sich zu erhalten. Zopf erwähnt zwar für diese Art Flechten eine gelbe Substanz, das Subauriferin, welches die schwefelgelbliche Färbung der Soredien und des Markes von *Parm. subaurifera* bedinge, allein eine Probe von *Parm. subaurifera*, von Rieber gesammelt, stimmte in chemischer Beziehung vollkommen mit *Parm. glabra* überein und ist daher wohl anzunehmen, daß die *Parm. glabra* unter Umständen in die Form von *Parm. subaurifera* übergehen kann. Zopf[1]) erwähnt auch auf Granit gewachsene *Parm. glabra*, welche eine besondere Säure, die Glabratsäure, enthalten soll, die aber wohl Orsellinsäure war, hervorgegangen bei der Untersuchung aus der vorhandenen Lecanorsäure. Allerdings stimmen Zopfs Angaben nur zum Teil auf Orsellinsäure. Tatsache ist jedoch, daß die bei Wildbad auf Granit gewachsene *Parm. glabra* als Säure nur Lecanorsäure enthält.

Parmelia olivetorum Nyl.

Diese Flechte unterscheidet sich morphologisch nicht im geringsten von *Parm. perlata*, jedoch chemisch davon, indem sie Olivetorsäure enthält, die sich mit Chlorkalklösung rötet. Letztere Lösung gestattet somit die Unterscheidung beider Flechten. Übrigens kommt noch die *Parm. tinctorum Despr.* in Betracht, die in ihrem jüngeren Alter der *Parm. perlata* frappant ähnlich ist, sich auch mit Chlorkalklösung rötet, aber anstatt Olivetorsäure Lecanorsäure enthält. Meines Wissens kommt aber letztere Flechte nur in subtropischen Gegenden, keinesfalls in Deutschland vor; dieselbe kommt im vorliegenden Falle somit nicht in Betracht.

Rieber[2]) fand nun diese *Parm. olivetorum* bei Ebingen (Württemberg) und sandte mir dieselbe zur Untersuchung, und zwar gleichzeitig mit dem Hinweis, wo ich dieselbe bei Stutt-

[1]) Zopf, Flechtenstoffe 1907, S. 107. [2]) Dies. Journ. [2] 68, 46.

gart suchen müßte und auch finden würde.[1]) Indes ergaben die hiesigen Nachforschungen früher sowohl, wie jetzt (1910) keine der *Parm. perlata* ganz gleiche Flechte, die sich mit Chlorkalklösung rötete, also *Parm. olivetorum Nyl.* gewesen wäre.

Parmelia saxatilis L.

Die auf Steinen wachsende *Parm. saxatilis* ergab mir[2]) bei deren Untersuchung Usnetinsäure und eine als Protrocetrarsäure angesprochene Säure, die sich aber bei der eingehenden Untersuchung der Protrocetrarsäure als verschieden davon erwies und nun Parmatsäure[3]) genannt wurde. Zopf[4]) untersuchte in der Zwischenzeit ebenfalls die *Parm. saxatilis* und ist es ihm gelungen, daraus eine in Äther schwer lösliche Säure darzustellen, die er Saxatilsäure nennt, welche indes nichts anderes ist, als die längst beschriebene Parmatsäure. Auf diese Säure, wie auf die sie in der fraglichen Flechte begleitenden Usnetinsäure gedenke ich in einer folgenden Mitteilung ausführlich zurückzukommen. Heute möchte ich aber nochmals betonen, daß die Annahme von Zopf, die Usnetinsäure sei identisch mit Lobarsäure, durchaus nicht zutrifft. Nach Knop[5]) vermag sich die Lobarsäure mit Baryum nicht zu verbinden, während die Usnetinsäure mit Baryum ein sehr hübsch und leicht kristallisierendes Salz bildet, so daß diese Verbindung sich zur Gewinnung und Erkennung der Usnetinsäure ganz besonders eignet.

Urceolaria albissima Ach. (Zahlbr.) = Urceolaria gypsacea, Körber = Urceolaria scruposa (L.) var. cretacea, Mass.

In dieser Flechte fand ich früher[6]) Lecanorsäure als einzigen Bestandteil derselben, während Zopf[7]) vorher in der gleichen Flechte außer Lecanorsäure noch Zeorin und Atra-

[1]) Ich habe also nicht Rieber, wie Zopf (Flechtenstoffe, S. 356) behauptet, diese Flechte zu bestimmen gegeben, weil ich kein Flechtenkenner sei, sondern Rieber hat, da er mich als nicht unbekannt mit Flechten kannte, mir diese Flechte gesandt in der Annahme, daß ich hier dann weiteres Material zur Untersuchung zusammenbringen werde.

[2]) Dies. Journ. [2] 62, 458. [3]) Daselbst 70, 481.

[4]) Zopf, Flechtenstoffe, 1907, 208.

[5]) Chem. Centr. 1872, S. 174.

[6]) Dies. Journ. [2] 58, 500. [7]) Ann. Chem. 295, 281.

norin beobachtete. Im Jahre 1907 traf ich diese Flechte in ansehnlicher Menge auf einer Mauer in der Nähe von Teinach (Württemberg) an, so daß binnen kurzer Zeit gegen 400 g davon gesammelt werden konnten. Diese Flechte wurde ebenfalls mit Äther extrahiert und dann die Lösung anstatt mit Kaliumbicarbonatlösung mit Natriumbicarbonatlösung behandelt, da nach Zopf das Natriumsalz der Lecanorsäure im Gegensatz zu deren Kaliumsalz in Wasser leicht löslich sein soll und ich mir aus dieser angeblichen Differenz Vorteil für die Untersuchung versprach. Es stellte sich dabei aber heraus, daß sich dieses Salz dem anderen ganz gleich verhielt, nur bestand die dichte Kristallmasse, welche so erhalten wird, jetzt aus lecanorsaurem Natrium. Salzsäure schied hieraus die Lecanorsäure ab, welche die bekannten Eigenschaften zeigte, sich also auch mit Barythydrat nicht im geringsten blau färbte.

Die vollkommen entsäuerte Ätherlösung wurde sodann durch Destillation vom Äther befreit, wobei ein schmieriger, von Wachssubstanz durchsetzter Rückstand erhalten wurde, in welchem weder Zeorin noch Atranorin zu entdecken waren.

In dem gleichen Jahre sammelte ich diese Flechte bei Wildbad und zwar 1. auf einer Felswand in der Nähe „Herrenhilfe“ und 2. auf einer Mauer von Hohenwiesenweg, in der Nähe der Villa „Hohenzollern“. Die Menge der gesammelten Flechte betrug in beiden Fällen je gegen 50 g.

Die Flechte vom ersteren Standorte ergab nur einen Gehalt an Lecanorsäure. Die erhaltene Säure schmolz bei 166° bis 167° und gab keine Färbung mit Barythydrat.

Wesentlich anders verhielt sich die Flechte vom zweiten Standort. Diese Flechte wurde, wie auch die vorige, mit Äther ausgezogen und dieser mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat behandelt. In der entsäuerten Ätherlösung war dann noch eine ansehnliche Menge Atranorin enthalten. Zeorin war nicht vorhanden.

Die aus der Kaliumbicarbonatlösung mittels Salzsäure und Äther erhaltene Säure, welche eine weiße, durchaus kristallinische Masse war, färbte sich auf Zusatz von überschüssigem Barytwasser schön blau, und könnte danach die Diploschistes-

säure von Zopf[1]) sein, die, wie ich schon anführte, ein Gemenge von Lecanorsäure und Patellarsäure ist. Um hieraus die Lecanorsäure abzuscheiden, wurde die Masse mit wenig Kalkhydrat und Wasser zusammengerieben, dann noch mehr Wasser hinzugegeben und die gelbe Lösung durch Filtration getrennt. Die aus dem Filtrat durch Salzsäure abgeschiedene Säure wurde an Äther übergeführt, der bei seiner Destillation einen weißen kristallinischen Rückstand zurückließ, welcher aus Lecanorsäure bestand und daher mit Barytwasser keine Blaufärbung zeigte.

Der bei der Behandlung der Rohmasse mit Kalkhydrat gebliebene Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure im Überschuß versetzt und die Abscheidung ausgeäthert. Der Äther hinterließ nun bei seiner Destillation einen gelblichen halb kristallinischen Rückstand, aus welchem mittels Kalkhydrat und Wasser noch etwas Lecanorsäure aufgenommen werden konnte, die sich aber auf Zusatz von Barytwasser deutlich blau färbte, also noch Patellarsäure enthielt. Indes war die Menge dieses Gemisches so gering, daß von einer Trennung desselben abgesehen werden mußte. Die aus dem nun Ungelösten durch Salzsäure abgeschiedene und an Äther übergeführte Säure blieb bei der Destillation des Äthers als gelblicher Rückstand zurück, in welchem sich bald einige Nadeln bildeten, die wie auch der nicht kristallisierte Anteil desselben sich mit Barythydrat schön blau färbten. Ohne Zweifel lag in diesem Rückstand Patellarsäure vor. Von einer näheren Untersuchung mußte wegen der geringen Menge dieses Rückstandes abgesehen werden.

Im folgenden Jahre, also 1908, sammelte ich diese Flechte am Hohenwiesenweg (Wildbad) an der gleichen Stelle und war das Resultat der Untersuchung derselben insofern anders, als diese Flechte jetzt atranorinfrei war. Dagegen war die Lecanorsäure auch dieses Mal von Patellarsäure begleitet. Die mittels Kalkhydrat von der Patellarsäure getrennte Lecanorsäure schmolz nach dem Trocknen bei 100° unter Schäumen bei 166°—167°.

0,2085 g lufttrockne Säure gaben bei 100° 0,0112 g H_2O, dann beim Verbrennen 0,435 g CO_2 und 0,0815 g H_2O.

[1]) Ann. Chem. 346, 91.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,36	5,37 %
C	57,12	56,90 „
H	4,20	4,40 „.

Die aus dem in Kalkhydrat und Wasser Ungelösten dargestellte Patellarsäure war amorph, gelblich. Ihre Menge war sehr gering, so daß auf die Untersuchung derselben verzichtet werden mußte.

Urceolaria scruposa (*L.*) *Ach. var. vulgaris, Körber.*

In meiner 11. Mitteilung über Flechten usw. erwähnte ich die fragliche *Urceolaria* aus dem Rennbachtale bei Wildbad. Es gelang mir dann im Jahre 1908 dort gegen 80 g von dieser Flechte zu sammeln. Dieselbe wurde mit Äther extrahiert, der Äther abdestilliert und so ein grünlichweißer Rückstand in bedeutender Menge erhalten, der, wie an einer Probe desselben festgestellt wurde, sich mit Barythydrat deutlich blau färbte. Dieser Rückstand wurde mit 20 ccm Chloroform aufgekocht, die Masse dann erkalten gelassen, das Ungelöste hierauf abgesaugt und mit wenig Chloroform nachgewaschen und schließlich die Chloroformlösung verdunsten gelassen, wobei ein grünlichbrauner amorpher Rückstand zurückblieb, der sich mit Barythydrat nicht merklich, jedenfalls nicht blau, färbte, aber sich mit brauner Farbe in verdünnter Natronlauge löste. Atranorin und Zeorin waren nicht vorhanden.

Das in Chloroform Ungelöste gab mit Barythydrat deutlich blaue Färbung; es war blendend weiß und durchaus kristallinisch. Die Masse wurde nun mit der Hälfte ihres Gewichtes an Magnesia und etwa 50 ccm Wasser vermischt und damit verrieben, die Lösung dann getrennt und das Ungelöste nochmals mit Wasser unter Zusatz von ganz wenig Magnesia behandelt und das nunmehrige Ungelöste, welches kaum gefärbt war, mit Salzsäure übersättigt und mit Äther extrahiert. Der Äther hinterließ dann bei seiner Destillation ganz wenige, weiße Nadeln, welche sich mit Barythydrat schön blau färbten und offenbar aus Patellarsäure bestanden. Leider gestattete deren Menge keine weitere Untersuchung derselben.

Was dann die beiden Magnesialösungen betrifft, so wurden dieselben vereinigt, mit Salzsäure übersättigt und mit Äther die organische Fällung ausgeschüttelt. Bei der Destillation

des Äthers hinterblieb eine weiße kristallinische Masse, welche in wenig heißem Aceton gelöst, auf Zusatz von etwas heißem Wasser eine blendend weiße Kristallisation gab, die sich mit Barythydrat nicht im geringsten färbte und aus Lecanorsäure bestand.

0,258 g lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0145 g H_2O.

0,2037 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,451 g CO_2 und 0,0855 g H_2O.

	Berechnet für	Gefunden:
	$C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$:	
H_2O	5,36	5,62 %
	$C_{16}H_{14}O_7$:	
C	60,35	60,38 „
H	4,43	4,69 „.

Die fragliche Flechte enthält somit Lecanorsäure neben sehr kleinen Mengen Patellarsäure. Atranorin, das ich früher in dieser Flechte von anderer Provenienz fand, fehlte diesmal.

Urceolaria scruposa L. Ach. var. bryophila, Ehrh.

In dieser Flechte fand ich früher[1]) ebenfalls Lecanorsäure. Jedoch bestritt Zopf[2]) die Richtigkeit auch dieser Beobachtung und behauptete, die fragliche Säure sei seine Diploschistessäure. Meine abermalige Untersuchung dieser Flechte hat die Unrichtigkeit der Zopfschen Behauptung ergeben.

Von Hrn. Pfarrer Sautermeister in Sigmaringen erhielt ich gegen 200 g der in Rede stehenden Flechte, welche im Herbst 1907 in der Nähe von Sigmaringen gesammelt worden war. Die zerkleinerte Flechte wurde in der üblichen Weise mit Äther extrahiert und dieser dann abdestilliert, wobei ein grüngefärbter halbkristallinischer Rückstand in verhältnismäßig geringer Menge hinterblieb. Dieser Rückstand wurde mit wenig Chloroform aufgekocht und die Masse erkalten gelassen, dann die Lösung von dem Ungelösten getrennt und verdunstet, wobein ein grüner, harziger Rückstand zurückblieb, in welchem einige nadelförmige Kristalle eingelagert waren, die sich mit Barythydrat violett färbten, während deren Umgebung damit keine bemerkenswerte Färbung zeigte. Dagegen färbte sich das vom Chloroform getrennte Ungelöste, das fast farblos war, mit Barythydrat blau. Diese Masse wurde in der oben angegebenen

[1]) Dies. Journ. [2] 63, 550. [2]) Ann. Chem. 346, 101.

Weise mit Magnesia behandelt und die so erhaltene Säure aus verdünntem Aceton umkristallisiert.

Diese Säure bildete kleine weiße Nadeln, welche im Exsikkator vollständig ihr Krystallwasser verloren, dann bei 166° unter Schäumen schmolzen, mit Barythydrat keine Färbung gaben, während sich ihre alkoholische Lösung mit wenig Chlorkalk blutrot, mit wenig Eisenchlorid purpurviolett färbte.

0,201 g lufttrockne Substanz gaben im Exsikkator 0,0112 g Wasser ab, dann bei 100° keinen weiteren Verlust. $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$ verlangt 5,36 % H_2O, gefunden 5,57 %.

0,1827 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,398 g CO_2 und 0,0795 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_7$:	Gefunden:
C	60,35	59,41 %
H	4,43	4,69 „.

Obgleich für mich kein Zweifel bestand, daß in dieser Säure Lecanorsäure vorlag und die Differenz im Kohlenstoffgehalt wahrscheinlich dadurch bedingt war, daß die Substanz etwas Wasser aufgenommen hatte, so habe ich doch geglaubt, die Untersuchung zu wiederholen, weil sich der gefundene Kohlenstoffgehalt dem betreffenden Wert nähert, den Zopf für seine Diploschistessäure angibt.

Hr. Sautermeister hatte die große Güte, im Frühjahr 1908 nochmals ein größeres Quantum Flechte an der gleichen Stelle zu sammeln, wo er das frühere Material aufgenommen hatte. Diesmal wurde die Ätherlösung mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, sodann der Äther abdestilliert. Es blieb ein grüngefärbter Rückstand in geringer Menge zurück, in welchem einige Kristalle von Atranorin eingelagert waren, welche leicht durch Abspülen mit kaltem Alkohol für sich erhalten werden konnten. Aus der Kaliumbicarbonatwaschung bzw. aus der damit erhaltenen Kristallabscheidung wurde die betreffende Säure mittels Salzsäure und Äther abgeschieden und dann noch aus verdünntem Aceton umkristallisiert.

0,2112 g lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0115 g H_2O, dann beim Verbrennen 0,443 g CO_2 und 0,085 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,36	5,44 %
C	57,12	57,20 „
H	4,20	4,50 „.

Die Säure hat also die Zusammensetzung und Formel der Lecanorsäure, mit welcher Säure sie auch sonst übereinstimmt und daher mit Barythydrat keine Blaufärbung zeigt. Während diese Flechte im Herbst von dem gleichen Standorte neben Lecanorsäure eine minimale Menge Patellarsäure enthielt, welche durch die Farbenreaktion erkannt wurde, die sie mit Barythydrat zeigt, aber frei von Atranorin war, fehlte dagegen in der Frühjahrsflechte jene färbende Substanz, dafür trat Atranorin auf. In bezug der Lecanorsäure sei bemerkt, daß die relative Menge derselben in beiden Fällen anscheinend gleich war.

Da die *Urceolaria scruposa var. arenaria* ebenfalls Lecanorsäure[1]) enthält, so wird durch die jetzigen Untersuchungen meine frühere Beobachtung[2]) von neuem bestätigt, daß die *Urceolaria scruposa* in allen ihren Varietäten stets Lecanorsäure enthält, die aber in diesen Pflanzen hin und wieder von Patellarsäure bzw. Atranorin begleitet wird. Die Menge der Patellarsäure ist gegenüber der der Lecanorsäure sehr gering; beide Säuren bilden zusammen die Diploschistessäure von Zopf, aus welchem Gemenge sich die Lecanorsäure in der oben angegebenen Weise abscheiden läßt. Einfacher ist freilich die Abscheidung jener blaufärbenden Säure durch gut wirkende Tierkohle in ätherischer Lösung, jedoch geht dabei auch etwas Lecanorsäure an die Tierkohle über; auch ist diese Prozedur oft mehrmals zu wiederholen, bis die blaufärbende Substanz ganz beseitigt ist.

Der Umstand, daß die Patellarsäure dann in diesen Flechten auftritt, wenn Atranorin fehlt, scheint einen Zusammenhang zwischen beiden Substanzen anzudeuten. Auch die neuerdings (Juni 1910) bei Wildbad gesammelte *Urceolaria scruposa var. vulgaris* fand ich frei von Atranorin, dagegen patellarsäurehaltig, so daß die daraus unmittelbar gewonnene Lecanorsäure sich mit kalter Barythydratlösung blau färbte. Dagegen gibt Zopf[3]) an, daß er die blaufärbende Substanz und das Atranorin sowohl in Herbst- als in Frühjahrsmaterial vorgefunden

---

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 472.

[2]) Vortrag, gehalten am 18. September 1906 in der chemischen Sektion der Versammlung deutscher Naturforscher u. Ärzte in Stuttgart.

[3]) Zopf, Flechtenstoffe, 1907, S. 357.

habe. In *Urceolaria scuposa var. cretacea* fand dieser Forscher[1]) Atranorin (neben Zeorin und Lecanorsäure), aber die blaufärbende Substanz fehlte, was im Einklang mit meinen bezüglichen Beobachtungen steht.

Graphis lineola, Ach.

Diese Flechte befand sich auf der Rinde von *Manihot Glaziovii* von Amani (Deutsch-Ostafrika) mit anderen kleineren Flechten, welch letztere beseitigt wurden. Die Rinde selbst gab bei der Extraktion mit Äther an diesen etwas Fett ab, dagegen keine Säure. Nachdem dies festgestellt war, wurde die Flechte, die sich von der Rinde nicht loslösen ließ, zusammen mit der Rinde extrahiert, die Ätherlösung sodann mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen und aus letzterer die aufgenommenen Säuren mit Salzsäure und Äther abgeschieden. Der Äther hinterließ alsdann bei seiner Destillation einen geringen kristallinischen Rückstand. Dieser Rückstand wurde in wenig heißem Eisessig gelöst, aus welchem beim Erkalten sich zunächst einige weiße Flocken abschieden, die abfiltriert wurden, dann weiße Kristallaggregate, untermischt mit einigen weißen Flocken, welche jedoch durch Schlämmen leicht beseitigt werden konnten.

Die erhaltene kristallinische Substanz bildet kleine weiße Nadeln, die sich sehr schwer in heißem Alkohol, sowie in Äther lösen. Die alkoholische Lösung rötet blaues Lackmuspapier, färbt sich mit wenig Eisenchlorid braunrot, nicht mit Chlorkalklösung. Kalilauge löst die Säure leicht und ohne Färbung, Salzsäure scheidet sie daraus wieder in weißen Flocken aus. Zu weiteren Versuchen reichte leider nicht die Menge dieser Säure.

Graphis pachnodes Fée
= Graphis radiata Zenker = Phaographia pachnodes Müll. Arg.

E. Senft[2]) gibt von dieser auf Cascarillrinde häufig vorkommenden Flechte an, daß deren oberrindiges Lager ockergelb bis gelbbraun, mitunter auch weißlich gefärbt sei und durch KOH zuerst orangerot, später intensiv ziegelrot werde. Da die *Graphis scripta* auf Cinchonarinden sich zu Kalium-

[1]) Ann. Chem. 295, 281.
[2]) Zeitschr. des Allgem. österreich. Apothekervereins 1903, Nr. 32.

hydroxyd ähnlich verhält, diese Färbung aber bei derselben durch einen Gehalt an Salazinsäure bedingt ist, so war anzunehmen, daß die damit nahe verwandte *Graphis pachnodes* auch Salazinsäure enthalte. Um mich von der An- oder Abwesenheit dieser Säure in fraglicher Flechte zu überzeugen, wurden die folgenden Versuche ausgeführt, wozu einige Proben Flechte aus einem Herbar von Fée dienten. Von diesen Proben war eine ockergelblich gefärbt, während die anderen grauweißlich waren. Sämtliche Proben färbten sich mit Kaliumhydroxyd rotbraun, davon die erstere Probe besonders stark. Diese Probe, welche in einem größeren Exemplar bestand, wurde nun mit Äther extrahiert und dieser hierauf bis auf einige Tropfen abdestilliert.

Dabei schied sich eine weiße flockige amorphe Substanz in verhältnismäßig geringer Menge ab, die sich nicht in verdünnter Kalilauge löste und die in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung gab. Die Mutterlauge von dieser Substanz gab beim Verdunsten einen gelblichen firnisartigen Rückstand, der sich zum Teil in verdünnter Kalilauge löste, die sich dabei rötlich färbte. Allein beim Erwärmen wurde diese Lösung nicht ziegelrot, sondern ganz unbedeutend dunkler. Salazinsäure, wie überhaupt ein kristallisierbarer Stoff, war daher in fraglicher Flechte nicht enthalten.

Roccella peruensis, Krempelhuber.

Nach Ronceray[1]) enthalten *Roccella tinctoria*, *R. Montagnei* und *R. peruensis* (von ihm irrtümlich *Dendrographa leucophaea* genannt) Orcin, namentlich in ihren Apothecien, während ich diese Flechten, sowie *R. phycopsis* und *R. fuciformis* orcinfrei fand. Näheres darüber, speziell *P. peruensis* betreffend, habe ich früher mitgeteilt.[2]) Inzwischen haben jedoch Goris und Ronceray[3]) die von letzterem gemachten bezüglichen Angaben aufrechterhalten.

Dies bestimmte mich, die kalifornische Orseilleflechte, *R. peruensis*, welche hauptsächlich nach Frankreich, namentlich nach Paris gelangt, nochmals auf einen Gehalt an freiem Orcin zu prüfen.

---

[1]) Pharmaceut. Journ. [4] 19, 734. [2]) Dies. Journ. [2] 73, 136.
[3]) Chem. Centr.-Bl. 1907, I, S. 111 aus Bull. des Sciences Pharmacolog. 13, S. 463—470.

Es geschah dies zunächst mikroskopisch, jedoch mit negativem Erfolg. Zu meiner Sicherheit bat ich Hrn. Em. Senft-Wien, der als Mikroskopiker bekannt ist, die *R. peruensis* auf einen Gehalt an Orcin mikroskopisch zu untersuchen. In Anwendung kamen sowohl die Apothecien, sowie die Thalli, aber nirgends konnte Hr. Senft Orcin in diesem Material beobachten.

Darauf habe ich eine größere Menge der zerkleinerten Flechte mit Äther extrahiert, diesen mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen und dann den Äther abdestilliert. Der hierbei bleibende Rückstand wurde mit Vanillinschwefelsäure geprüft; allein die für Orcin charakteristische kirschrote Färbung, eventuell die Bildung eines kirschroten Niederschlags, blieb aus, dagegen trat sofort diese Färbung ein, sobald diesem Rückstand eine Spur Orcin zugesetzt wurde. Daraus schließe ich nun, daß die *R. peruensis* kein Orcin enthält. Überhaupt habe ich bis jetzt, wie ich noch beifügen möchte, in keiner Flechte ein Vorkommen von freiem Orcin beobachten können.

Dagegen enthält diese Flechte, wie ich früher[1]) zeigte, dl-Erythrit, der auch in *Rocc. phycopsis*, *Rocc. fuciformis* und *Rocc. Montagnei* vorkommt, und zwar in den Apothecien sowohl wie in der Markschicht, also in dem sogenannten Pilz, keineswegs in der sogenannten Alge der Flechte. Es ergibt sich daher die Behauptung von Julius Zellner[2]) als unzutreffend, wonach der Erythrit in den Flechten nur verestert vorkomme.

Lichen d'Auvergne = Orseille d'Auvergne.

Wiesner führt in seinem Werke: Die Rohstoffe usw. an, daß die *Orseille d'Auvergne* das Material sei, welches die Parellsäure von Schunck enthalte. In neuerer Zeit hat dann Ronceray[3]) die Verbreitung dieser angeblichen Parellsäure in der fraglichen Flechte dargetan. Durch Vermittlung des Hrn. Abbé A. Hue verdanke ich nun Hrn. Prof. Goris die fragliche Flechte in einer Menge von 72 g, wovon 69,8 zur Extraktion kamen.

Diese Flechte ist nicht, wie wohl erwartet werden konnte, *Ochrolechia* (*Lecanora*) *parella*, sondern eine *Variolaria* oder

[1]) Dies. Journ. [2] 73, 140. [2]) Mon. Chem. 31, 617.
[3]) Pharmaceutical Journal [4] 19, 734.

Pertusaria, welche viel Ähnlichkeit mit der früher mir von Hrn. Héribaud[1]) gesandten *Pertusaria lactea* hatte, nur war die vorliegende Flechte nicht weißlich, sondern grünlichgrau. Dieselbe bestand aus kleinen Fragmenten von der Größe eines Hirsekorns bis zu der einer Erbse; jedoch waren die kleineren Fragmente bei weitem vorwiegend.

Die Flechte wurde zunächst unzerkleinert mit Äther 24 Stunden lang extrahiert und lieferte dabei eine in Äther schwer lösliche Säure *A* in einer Menge von 0,105 g, dann zerkleinert extrahiert, noch 0,012 g. Der Äther wurde sodann mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, welche sich bräunlich färbte; dieselbe wurde sogleich mit Salzsäure übersättigt. Äther nahm daraus 0,060 g Säure auf, welche sich durch Aceton in 0,008 g schwer lösliche Säure (*A*) und 0,052 g leicht lösliche Säure zerlegen ließ. Letztere wurde aus wenig verdünntem heißem Aceton umkristallisiert, bildete dann kleine weiße Nadeln, welche bei 166°—167° unter Schäumen schmolzen und sich leicht in Aceton und Alkohol lösten. Die alkoholische Lösung reagierte sauer, färbte sich mit wenig Eisenchlorid purpurviolett, mit wenig Chlorkalklösung blutrot. Ein weiterer Zusatz von Chlorkalklösung machte die blutrote Färbung der Lösung wieder verschwinden. Die vorliegende Säure war somit Lecanorsäure; der Gehalt der Flechte davon nur 0,075 %.

Was dann die schwerlösliche Säure *A* betrifft, so wurde dieselbe aus heißem Alkohol umkristallisiert und in winzigen halbkugeligen, aus Nadeln bestehenden Aggregaten erhalten, die sich bei etwa 245° stark braun färbten und gegen 260° vollständig verkohlten. Die alkoholische Lösung dieser Säure rötete deutlich blaues Lackmuspapier und färbte sich mit wenig Eisenchlorid weinrot, zeigte dagegen mit Chlorkalklösung keine Färbung. Ammoniak löste die Säure bei gewöhnlicher Temperatur mit blaßgelber Farbe und Chlorbaryum erzeugte in dieser Lösung einen gelblichen gelatinösen Niederschlag, welcher sich auf Zusatz von Wasser wieder löste. Wurde die ammoniakalische Lösung gekocht, so gab dann Chlorbaryum damit einen ziegelroten amorphen Niederschlag. Kalilauge löste die Säure sofort mit gelber Farbe, die rasch dunkler wurde, namentlich beim Erwärmen, worauf sich kleine ziegelrote Kri-

[1]) Dies. Journ. [2] 73, 157.

ställchen abschieden. Wurde darnach die Masse mit Salzsäure übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt, so schied sich ein ziegelrotes Kristallpulver ab, das in Salazininsäure (Rubidinsäure) bestand. Die fragliche, schwer in Äther usw. lösliche Säure war somit Salazinsäure; ihre Menge betrug in dieser Flechte 0,18%.

Die zerkleinerte Flechte wurde schließlich noch mit Aceton extrahiert, dabei jedoch eine minimale Menge von Schmiere erhalten.

Diese Flechte kann somit wohl kaum „Orseille" genannt werden; sie ist in chemischer Beziehung verschieden von der *Pertusaria lactea* als auch von *Ochrolechia parella* aus der Auvergne. Unter *Lichen* oder *Orseille d'Auvergne* werden somit verschiedene Flechten verstanden.

Dieser Mitteilung über die bezeichneten Flechten möchte ich noch eine Betrachtung über das Wesen der Flechten überhaupt kurz anfügen. Bekanntlich werden die Flechten nach Schwendener als Doppelwesen betrachtet, die symbiotisch aufeinander angewiesen seien: die Flechten sollen aus Pilz und Alge bestehen.... Nun aber sind die Flechtenstoffe, mit welchen ich mich im Laufe von 50 Jahren eingehend beschäftigt habe, durchgehends in dem „Pilzanteil" der Flechte enthalten, aber nirgends treffen wir sie in den Pilzen an. Auch der dl-Erythrit, der in mehreren Roccellaspezies sich vorfindet, kommt darin in dem „Pilzanteil" vor. Der „Algenanteil" enthält keine kristallisierbaren Flechtenstoffe, nicht einmal solche amorphe Stoffe wie das Lichenin. Der „Pilzanteil" der Flechten erzeugt aber nicht nur diese Stoffe, wie sie alle heißen mögen, sondern auch die Sporen, die zur Fortpflanzung dienen; damit aber die Sporen letzterem Zweck erst entsprechen können, müssen sie mit einer Algenzelle verbunden werden oder in Berührung kommen. Dieser letztere Vorgang ist doch nichts anderes als eine Art von Befruchtung und daher der Pilz der weibliche Teil, die Alge der männliche Teil der Flechte, die äußerlich nicht zur Erscheinung kommen wie bei den Phanerogamen. Die betreffende Theorie Schwendeners ist offenbar nur ein Notbehelf; dieselbe entspricht nicht den tatsächlichen Verhältnissen und bedarf dringend eine Rektifikation.

Noch führe ich an, daß mich in vorliegender Untersuchung die Herren Dr. K. Braun-Amani, Prof. A. Goris-Paris, Abbé A. Hue-Paris, W. John-Stuttgart, Prof. Neger-Tharandt, H. Sandstede-Zwischenahn, Pfarrer Sautermeister-Sigmaringen, Dr. K. Schmidt-Wunsiedel, Mag. pharm. Em. Senft-Wien, Kustos Dr. A. Zahlbruckner-Wien, sowie Fräulein Carola Öttel-Stuttgart durch Überlassung von Material unterstützt haben, denen ich auch hier dafür meinen herzlichen Dank ausspreche.

Feuerbach bei Stuttgart, Anfangs Oktober 1910.

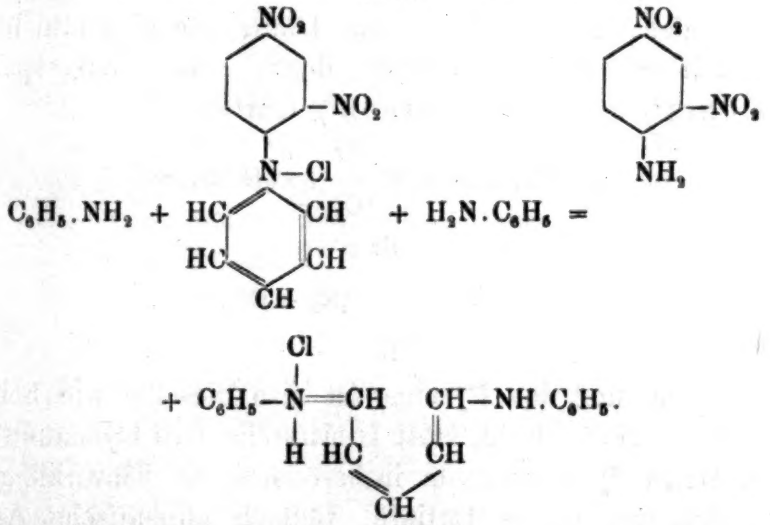
Über die Aufspaltung des Pyridins;

von

Fritz Reitzenstein und **Wilhelm Breuning.**[1])

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.)

Vongerichten[2]) und Spiegel[3]) haben vor Jahren gezeigt, daß sich das 1,2,4-Chlorbinitrobenzol mit Pyridin zum Dinitrophenylpyridinchlorid verbindet. Wie Zincke[4]) und seine Mitarbeiter erwiesen, reagiert diese Verbindung mit aromatischen Aminen nach folgendem Schema:



Aromatische Amine bewirken also eine Zerlegung des Dinitrophenylpyridinchlorids unter vollständiger Sprengung des Pyridinkernes. Sein Stickstoffatom findet sich als Amidogruppe des bei dem Vorgang sich bildenden Dinitranilins wieder vor, sein Kohlenstoffgerüst ist eine offene Kette: —CH=CH—CH=CH—CH= übergegangen. Die Aufspaltungsprodukte von der allgemeinen Formel:

---

[1]) Wilhelm Breuning, Inaug.-Diss., Würzburg 1909.

[2]) Vongerichten, Ber. **32**, 2571.

[3]) Spiegel, Ber. **32**, 2834; **34**, 3021; s. a. Reitzenstein, dies Journ. [2] **68**, 551.

[4]) Zincke, Ann. Chem. **330**, 361; **333**, 296.

$$Ar-NH-CH=CH-CH=CH-CH=N.Ar.HCl$$

sind, wie Zincke[1]) vermutete und Dieckmann[2]) bestätigte, als Abkömmlinge des Glutaconaldehyds aufzufassen. Durch Vergleich mit Verbindungen, die Claisen[3]) aus Propargylaldehyd gewann und die weitgehende Ähnlichkeit mit diesen Spaltkörpern zeigen, wurde festgestellt, daß sie wirklich eine offene Kette besitzen.

Die Auffassung Königs[4]), der in ihnen noch den geschlossenen Ring annahm, war damit widerlegt. Die Körper obiger Formel sind intensiv rote Farbsalze. Ihren Farbcharakter schreibt man der Häufung der Doppelbindungen in der Kohlenstoffbrücke zu.

Ihre eingehende Kenntnis verdanken wir Zincke[5]) und seinen Schülern, sowie König.[6])

Im gleichen Sinn, wie das Dinitrophenylpyridinchlorid wird auch das Pyridinbromcyan durch Amine aufgespalten, wie König[7]) und J. von Braun[8]) lehrten.

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5N\begin{matrix}Br\\CN\end{matrix} + C_6H_5NH_2 =$$

$$C_6H_5NH(CH)_5 = \begin{matrix}Br\\|\\N.C_6H_5\\|\\H\end{matrix} + CN.NH_2.$$

Die Spaltung des Pyridins ist also dieselbe wie bei Dinitrophenylpyridinchlorid, statt Dinitranilin tritt Cyanamid auf.

v. Braun[9]) untersuchte insbesondere die Einwirkung des Bromcyans auf andere tertiäre, vielfach aliphatische Amine an Stelle des Pyridins. Er fand, daß Brom und Cyan am fünfwertigen Stickstoff im allgemeinen ein sehr labiles Gefüge

---

[1]) Zincke, Ann. Chem. **333**, 341.

[2]) Dieckmann, Ber. **38**, 1651.

[3]) Claisen, Ber. **36**, 3667.

[4]) König, dies. Journ [2] **69**, 112.

[5]) Zincke, Ann. Chem. **330**, 361; **333**, 296; **338**, 107; **339**, 193; **341**, 365.

[6]) König, dies. Journ. [2] **69**, 105; **70**, 19; s. a. Reitzenstein, das. **68**, 261; **73**, 192.

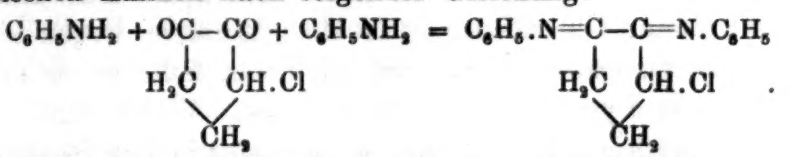
[7]) König, das. **69**, 105; **70**, 19.

[8]) v. Braun, Ber. **33**, 1440.

[9]) v. Braun, Ber. **33**, 1438; 2728; **35**, 1275; **36**, 1196.

bedingen. Aufs neue sieht er die Regel bestätigt, daß fünfwertige Stickstoffverbindungen mit zwei Radikalen negativen Charakters sehr unbeständig sind.

Chlorierte Verbindungen, die sich vom Glutaconaldehyd ableiten und den aus Dinitrophenylpyridinchlorid oder Pyridinbromcyan entstehenden nahe verwandt sind, erhielt Ince.[1]) Durch Behandeln von Phenol mit Chlor in alkalischer Lösung entsteht nach Hantzsch[2]) neben zwei anderen isomeren Diketonen das chlorierte Orthodiketon des Pentamethylens. Dieser Körper reagiert nach Ince leicht mit primären aromatischen Aminen nach folgender Gleichung:



Es bildet sich also ein hydriertes Monochlorderivat des Zinckeschen Dianilids, $C_6H_5N.(CH)_5:N.C_6H_5.HCl$. Zincke[3]) zeigte das, indem er dieses Chlorderivat durch geeignete Behandlung in Phenylchlorpyridiniumchlorid überführte.

Eine interessante Verbindung wurde vor kurzem von H. Th. Bucherer und J. Schenkel[4]) im Pyridin-Schwefligsäureester entdeckt, der durch Kochen von Pyridin mit überschüssigem Natriumbisulfit entsteht. Die Vermutung, daß bei der Spaltung des Esters mit Alkali neben Ammoniak die fünfgliedrige Kohlenstoffkette (Glutaconaldehyd) auftrete, wurde von uns[5]) zuerst durch Isolierung des Zinckeschen Ditoluidids, sodann von Jul. Schenkel[6]) durch die des Dianilids als richtig erwiesen.

Bevor wir zu unseren eigenen Versuchen übergehen, müssen wir noch einige Arbeiten über die Chlorierung des Pyridins erwähnen, weil davon im nachstehenden des längeren die Rede sein wird.

Anderson[7]) gab überschüssiges Pyridin in ein mit Chlor-

[1]) Ince, Ber. 23, 1478. [2]) Hantzsch, Ber. 22, 1238.
[3]) Zincke, Ann. Chem. 339, 195.
[4]) Bucherer u Schenkel, Ber. 41, 1346.
[5]) Reitzenstein u. Breuning (Dissert. von Breuning), Würzburg 1909; Ber. 43, 2939.
[6]) Schenkel, Ber. 43, 2597.
[7]) Anderson, Ann. Chem. 105, 340.

gas gefülltes Gefäß und erhielt dadurch salzsaures Trichlorpyridin, $C_5H_2Cl_3N.HCl$, und salzsaures Pyridin beim Versetzen der Reaktionsmasse mit Wasser.

Keiser[1]) leitete trockenes Chlor in nicht gekühltes Pyridin.

Die resultierende, schwarzbraune Masse lieferte bei der Destillation unverändertes Pyridin und Kristalle, welche er auf Grund der Analyse ihres Platinsalzes als salzsaures Dichlorpyridin, $C_5H_3Cl_2N.HCl$, ansprach. Beim Einleiten von Chlor in wäßriges Pyridin beobachtete er Schwärzung, zugleich Entwicklung von Kohlensäure und Stickoxyd. Das Hauptprodukt dieser Chlorierung, das einer Analyse wegen allzugroßer Zersetzlichkeit nicht zugänglich war, faßte er als unterchlorigsaures Pyridin, $C_5H_5N.HOCl$, auf. Wirkte Chlor auf gekühltes wäßriges Pyridin ein, so fand sich in dem Reaktionsprodukt Chloroform und Dichloressigsäure vor.

Sell und Dootson[2]) haben in einer großen Anzahl von Untersuchungen die Mehrzahl der möglichen Chlorpyridinverbindungen beschrieben. Bei einer Nachprüfung der Keiserschen Angaben[3]) gelang ihnen der Nachweis, daß der von Keiser als salzsaures Dichlorpyridin bezeichnete Körper ein Trichlorpyridin ist. Da eine direkte Chlorierung von Pyridin immer einen mehrdeutigen Reaktionsverlauf verursacht, verfahren sie unter deren Vermeidung stets so, daß sie Pyridin mit Phosphorpentachlorid in geschlossenen Röhren erhitzten.

Bally[4]) versuchte durch Einwirkung von Chlor den Pyridinkern zu sprengen. Die in dieser Richtung gescheiterten Experimente gaben ihm bei der direkten Chlorierung einer Lösung von Pyridin in Chloroform eine weiße, sehr unbeständige, nicht kristallisierende Substanz, die er als Pyridindichlorid, $C_5H_5NCl_2$, betrachtete.

---

[1]) Keiser, Amer. chem. Journ. 8, 308.

[2]) Sell and Dootson, Journ. Chem. Soc. 73, 432, 777; 75, 979; 77, 1, 233, 771.

[3]) Sell and Dootson, Journ. Chem. Soc. 73, 442.

[4]) Bally, Ber. 21, 1772.

Theoretischer Teil.

Bei verschiedenen Versuchen, p- und o-Methylisatin nach einer besseren Methode, als den bisher bekannten herzustellen[1]), stießen wir auf eine merkwürdige Reaktion. Wir hofften, mittels Pyridin, dessen kondensierende, zugleich salzsäurebindende Eigenschaft schon öfters vorteilhafte Verwendung gefunden hatte, beim Di-o-Tolyloxalimidchlorid:

$$o\text{-}CH_3.C_6H_4.N{=}C.Cl.C.Cl{=}N.C_6H_4.CH_3\text{-}o$$

vielleicht einen Ringschluß erzwingen zu können.

Rudolf Bauer[2]), dem wir neben Wallach[3]) die Kenntnis der Diaryloxalimidchloride verdanken, gibt an, daß sie sich in Pyridin mit blutroter Farbe lösen und aus dieser Lösung nicht mehr gewonnen werden können. Gibt man nun zu einer solchen Lösung, wie wir fanden, ein aromatisches Amin, so entstehen rote Farbstoffe. Diese Reaktion schien uns wert, einer näheren Untersuchung unterworfen zu werden. Es gelang, aus dem Reaktionsgemisch: Di o-Tolyloxalimidchlorid plus Pyridin einen reinen Körper zu erhalten.

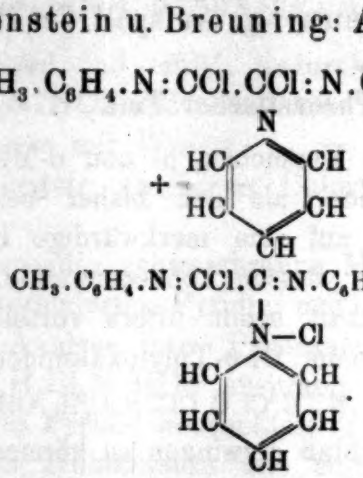
Die Analysenresultate zeigten anfangs keine Übereinstimmung. Vor allem fiel auf, daß der Chlorgehalt bei vollständig reinen Präparaten durch ihr Liegenlassen im Exsikkator sich immer mehr erniedrigte, so daß sich Differenzen im Chlorgehalt bis zu 5 % ergaben. Erst als wir die beständigen Derivate des Körpers mit aromatischen Aminen analysierten, ließen sich ein Einblick in die Reaktion und durch die Verbrennungen der stets frisch bereiteten Verbindung auch übereinstimmende Analysenwerte gewinnen. Die Deutung des Prozesses im Sinne eines Ringschlusses mußte fallen gelassen werden.

Der Reaktionsverlauf ist folgender:

Ein Pyridinkern lagert sich an das Di-o-tolyloxalimidchlorid und bildet Diorthotolyloxalmonimidchloridpyridiniumchlorid:

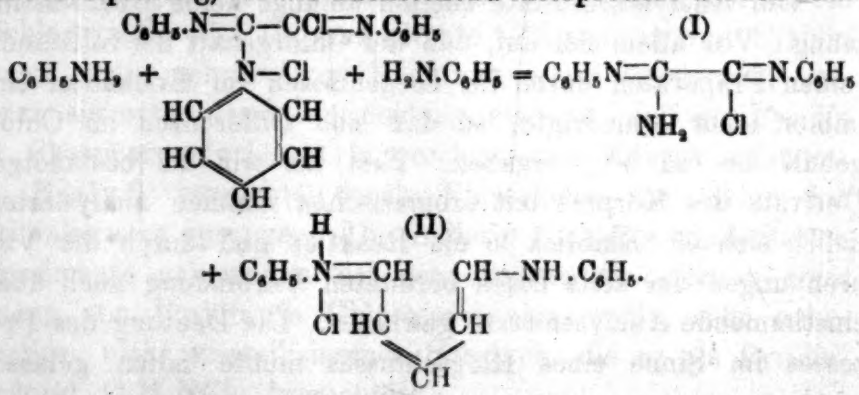
---

[1]) Reitzenstein u. Breuning, Ann. Chem. 372, 275.
[2]) Bauer, Ber. 40, 2660.
[3]) Wallach, Ann. Chem. 184, 1; 214, 193 u. 257.



Von diesen neuen Pyridinverbindungen wurde hergestellt das Derivat von Di-o-tolyloxalimidchlorid und dessen Platinsalz, ferner der Abkömmling des Dianilidoxalimidchlorids. Die Eigenschaft, mit Pyridin solche Additionsprodukte zu liefern, dürfte wohl allen Diaryloxalimidchloriden zukommen.

Die erhaltenen Verbindungen stehen bezüglich ihrer wichtigsten Eigenschaft in vollkommener Analogie mit Dinitrophenylpyridiniumchlorid. Wie dieses erleiden sie nämlich vor allem leicht mit primären, schwieriger mit sekundären Aminen eine Aufspaltung, die wie nachstehend interpretiert werden kann:



Den Spaltkörper (I) konnten wir leider nicht fassen; wir erhielten stets Oxanilid, $C_6H_5NH.CO.CO.NH.C_6H_5$.

Daß die Reaktion aber zu Pyridinfarbstoffen führt, ließ sich einwandfrei dartun durch die vollständige Analyse des mit p-Toluidin erzeugten Spaltproduktes, über dessen Identität mit dem von Zincke[1]) beschriebenen Ditoluidid kein Zweifel bestehen konnte. Neu hergestellt wurde auf diesem Wege der mit β-Naphtylamin sich bildende Farbstoff, dessen bromwasser-

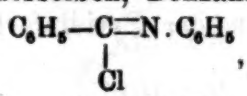
[1]) Zincke, Ann. Chem. 333, 323.

stoffsaures Salz König[1]) dargestellt hat, ebenso seine freie Base nach einem von Zincke[2]) angegebenen Verfahren. Auch dieser Körper weist die nämlichen Eigenschaften auf wie die von den beiden eben erwähnten Forschern hergestellten freien Basen der Pyridinfarbstoffe. — Diese Verbindungen kann man nach obiger Reaktion auch ohne Isolierung der quaternären Pyridinbasen gewinnen, wenn man die Komponenten in molekularer Menge mit Pyridin im Überschuß aufeinander wirken läßt. Die Reinheit der so erhaltenen Körper erleidet dabei allerdings eine starke Einbuße.

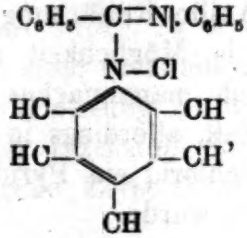
Nachdem erwiesen war, daß die Diaryloxalimidchloride das gleiche Verhalten gegen Pyridin zeigen wie Dinitrochlorbenzol und Bromcyan, prüften wir, ob auch andere ähnliche Verbindungen negativer Natur aufspaltbare Pyridinadditionsprodukte zu liefern befähigt wären.

Daß die Anwesenheit zweier Chloratome an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen mit doppelter Bindung, wie sie die Diaryloxalimidchloride besitzen, allein nicht eine solche Einwirkung zuläßt, zeigte sich an cis- und trans-Tolandichlorid, $C_6H_5.CCl{=}CCl.C_6H_5$, die gegen Pyridin unwirksam sind.

Vielleicht waren aber aromatische Monimidchloride noch zu dieser Reaktion geeignet. Zur Entscheidung dieser Frage wurde das einfachste derselben, Benzanilidimidchlorid,

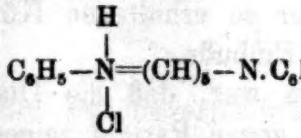


eine Prüfung unterzogen. In der Tat zeigte ein Vorversuch daß mit Pyridin behandeltes Benzanilidimidchlorid mit einer Lösung von p-Toluidin sich rot färbte. Die Intensität der Färbung erreichte allerdings nicht im entferntesten jene bei den Diaryloxalimidchloriden beobachtete. Immerhin wies ihr Auftreten darauf hin, daß auch hier zum geringen Teil ein Additionsprodukt:

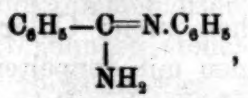


[1]) König, dies. Journ. [2] 69, 126.
[2]) Zincke, Ann. Chem. 333, 318.

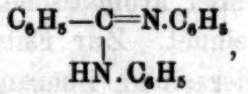
Benzanilidimidpyridiniumchlorid, sich gebildet hatte. Eine große Zahl von Experimenten, dieses oder beständigere Derivate davon zu fassen, verliefen ergebnislos. Dies dürfte mit der labilen Natur des Körpers zusammenhängen. Dagegen gelang es sicher zu stellen, daß die Rotfärbung der Reaktionsmasse de facto einem Pyridinfarbstoff zuzurechnen ist, den wir in reinem Zustand isolierten und in jeder Richtung mit dem von Zincke[1]) beschriebenen salzsauren Dianilid,



identifizieren konnten. In diesem und in späteren Fällen leistete uns auch die spektroskopische Untersuchung für den Identitätsbeweis vortreffliche Dienste. Das Spaltprodukt



Monophenylbenzenylamidin, vermochten wir nicht abzusondern, da es fast dieselben Löslichkeitsverhältnisse aufweist, wie das als Reaktionshauptprodukt entstandene Benzenyldiphenylamimid,



und es sich, wie auch der Pyridinfarbstoff, nur in geringer Menge bildet (ca. 3 %).

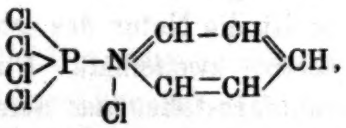
Um zu sehen, ob auch salzsaures Pyridin Anlagerungsfähigkeit besitzt, wurde sein Verhalten gegen Carbodiphenylimid, $C_6H_5-N=C=N.C_6H_5$, einer Untersuchung unterworfen. Es ließen sich die gleichen Wahrnehmungen wie bei den Versuchen mit Benzanilidimidchlorid und Pyridin machen. Mit salzsaurem Pyridin behandeltes Carbodiphenylimid zeigte beim Versetzen mit Anilin Rotfärbung. Die Prüfung des Reaktionsgemenges — die Möglichkeit zum Eingehen anderer Prozesse ist hier noch mannigfacher — hatte das Resultat daß auch in diesem Fall, allerdings in noch geringerer Menge als mit Benzanilidimidchlorid ein Pyridinfarbstoff auftritt, der isoliert und identifiziert wurde.

---

[1]) Zincke, Ann. Chem. 333, 314.

Bei einer Betrachtung der bisher untersuchten Körper in betreff ihrer Fähigkeit, aufspaltbare Pyridinadditionsprodukte zu liefern, war unverkennbar, daß diese Eigenschaft solchen Körpern zukommt, welche stark negative Atomkomplexe besitzen. Dies ist der Fall beim Dinitrophenylpyridiniumchlorid, wo der negative Charakter durch das Chlor im Verein mit den in 2- und 4-Stellung befindlichen Nitrogruppen hervorgebracht wird, beim Bromcyan, in welchem beide Komponenten negativer Natur sind, ferner in den von uns untersuchten Imidchloriden. Auf Grund dieser Überlegungen wurden weitere Versuche mit dem stark negativen Phosphorpentachlorid ausgeführt.

Wurde in ein Gemisch von Anilin und Pyridin Phosphorpentachlorid langsam eingetragen, so färbte sich die Reaktionsmasse intensiv rot. Die Hauptprodukte des Prozesses sind verschiedene Anilidochlorphosphorsäuren und salzsaures Anilin. Neben ihnen hatte sich aber auch in nicht zu kleinen Mengen zweifellos das Zinckesche Dianilid, $C_6H_5.NH{=}(CH)_5{-}NH.C_6H_5$ gebildet, dessen Identität mit dem aus Dinitrophenylpyridinchlorid gewonnenen in sämtlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften konstatiert wurde. Das Auftreten dieser Verbindung weist darauf hin, daß auch Phosphorpentachlorid mit Pyridin ein labiles Additionsprodukt,



ein Phosphortetrachlorpyridiniumchlorid bildet, dem die bekannte Aufspaltfähigkeit mit aromatischen Aminen eigen ist.

Ähnliche Einwirkungen auf Pyridin wie Phosphorpentachlorid zeigen Phosphoroxychlorid und Phosgen, dagegen nicht Phosphortrichlorid.

Es interessierte uns ferner, zu erfahren, wie sich Pyridindibromid, $C_5H_5N.Br_2$ [1]), einer eventuellen Aufspaltung gegenüber verhalte. In dieser Verbindung ist durch die beiden anhaftenden Bromatome der Stickstoff des Pyridins selbst stark negativ. Ihre sehr große Zersetzlichkeit unter Rückbildung

[1]) Chlorjodpyridin (D.R.P. 30158) bearbeitet Hr. cand. chem. Oppmann zur Zeit.

der Komponenten ließ jedoch die Versuche zu einer direkten Aufspaltung scheitern. Gleichwohl gelang mit ihrer Hilfe die Herstellung von Pyridinfarbstoffen, wenn z. B. Anilin bei Gegenwart von Cyankalium auf Pyridindibromid einwirkte. Die so angestellte Reaktion ist natürlich nur eine Modifikation des Verfahrens von König[1]) zur Gewinnung von Pyridinfarbstoffen, der isoliertes Bromcyan auf Pyridin, dann auf aromatische Amine mit demselben Endresultat zur Einwirkung brachte. Da sie eine solche Isolierung umgeht, ist sie wohl die rascheste und einfachste Methode zur Herstellung der Körper:

$$Ar{-}NH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}N.Ar.HBr.$$

Dafür beansprucht sie aber die doppelte Menge Brom.

Wir berichten weiter über eine Reaktion, die uns lange Zeit beschäftigte, die wir jedoch noch nicht völlig aufklären konnten, wenn auch die Resultate mit großer Wahrscheinlichkeit eine Erklärung zulassen, die sich den bisherigen Erfahrungen auf diesem Arbeitsgebiete anschmiegen. Ein Versuch ergab, daß Pyridin, in welches Chlor eingeleitet war, unter Umständen mit aromatischen Basen intensiv rote Farbstoffe liefert, die jedenfalls als Spaltprodukte des Pyridins anzusehen sind.

Wie aus der Literaturübersicht über die direkte Chlorierung des Pyridins hervorgeht, ist diese keineswegs genügend erforscht. Vor allem ist die Natur des sehr zersetzlichen Körpers, der dabei entsteht, zweifelhaft. Um einen Einblick in die Bildung von Pyridinfarbstoffen aus dem chlorierten Pyridin zu gewinnen, schien es uns daher von Wichtigkeit, zuerst einen Aufschluß über den Verlauf der direkten Chlorierung des Pyridins und zweitens über das Chlorsubstitutionsprodukt zu erhalten, das die Aufspaltung bewirkt.

Beim Einleiten von Chlor in mit absolutem Äther verdünntes Pyridin erhielten wir einen weißen Körper, der durch große Unbeständigkeit sich auszeichnete und deswegen eine direkte Untersuchung nicht erlaubte. Sein Verhalten berechtigt dazu, ihn etwa als ein chloriertes Pyridindichlorid, $C_5H_5N.Cl_2$, nicht als unterchlorigsaures Pyridin zu betrachten, in Übereinstimmung mit Bally.[2]) — Dieser Körper schied in

[1]) König, dies. Journ. [2] 69, 122. [2]) Bally, Ber. 21, 1772.

Wasser gebracht unter starker Chlorentwicklung ein weißes amorphes Pulver aus. Die Analyse dieser gutzureinigenden Substanz stimmte auf ein wasserhaltiges salzsaures Dichlorpyridin, $C_5H_3Cl_2N.HCl.H_2O$. Um eine Identität mit einem Chlorpyridin von Sell und Dootson[1]) erweisen zu können, wurde eine Quecksilberchloridverbindung hergestellt. Dieselbe zeigte einen anderen, beim weiteren Umkristallisieren konstant bleibenden Schmelzpunkt als die Quecksilberchloridsalze des salzsauren Dichlorpyridins oder des Trichlorpyridins von Sell und Dootson; die einem solchen Quecksilbersalz auf Grund vollständiger Analysen z. B. die Formel $(C_5H_2Cl_3N)_2.HgCl_2$ geben.

Wie die Analyse (Hg-, Cl-, N-Bestimmung) des von uns bereiteten Quecksilbersalzes zeigte, war es auf keinen Fall derartig zusammengesetzt. Sie weist auf eine Formel $C_5H_5NHg_2Cl_4$. Eine nähere Untersuchung dieser Verbindung, welche wegen ihrer großen Reaktionsfähigkeit interessante Resultate verspricht, müssen wir uns für später vorbehalten. — Die Chlorierung des Pyridins, das mit einem indifferenten Lösungsmittel verdünnt ist, ist auch jetzt noch nicht geklärt. Am meisten Wahrscheinlichkeit hat die Bildung von Pyridindichlorid für sich. Wir vermuten, daß es sogar allein entsteht und die im Kern chlorierten Pyridinderivate erst bei seiner Zersetzung sich bilden.

Nachdem wir die Überzeugung gewonnen hatten, daß die so entstandenen Chlorpyridine mit aromatischen Aminen regelmäßig andere Spaltprodukte, manchmal noch dazu unter explosionsartiger Reaktion gaben, verließen wir diese Chlorierungsmethode. Etwas günstigere Resultate ließen sich durch Einleiten von Chlor in unverdünntes wasserfreies Pyridin unter guter Kühlung erzielen. Einen sehr geeigneten Chlorüberträger bei diesem Verfahren fanden wir im Zinkchlorid. Letzteres wurde als Halogenüberträger einmal verwendet von Müller[2]) zur Herstellung von m-Brombenzaldehyd aus Benzaldehyd. Diese Chlorierungsmethode hat jedoch den Nachteil, daß durch die starke Verharzung des Pyridins die Spaltungsprodukte mit aromatischen Aminen unreiner werden. Die Destillation des

[1]) Sell and Dootson, Journ. Chem. Soc. 73, 432.
[2]) D.R.P. Nr. 33064.

Reaktionsproduktes ergab unverändertes Pyridin, Trichlorpyridin und salzsaures Pyridin, wie schon Sell und Dootson[1]) konstatiert hatten.

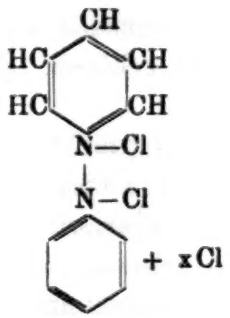
Nach dieser Orientierung über den Vorgang der Chlorierung von Pyridin wandten wir uns der Lösung der Frage zu, welches der Chlorpyridine die Pyridinfarbstoffe gibt. — Es stellte sich heraus, daß von den Chlorierungsprodukten des verdünnten Pyridins, das als Pyridindichlorid aufgefaßte, stets eine Zerstörung des aromatischen Amins durch den Einfluß des sofort sich abspaltenden Chlors zur Folge hatte. Erst wenn es eine bis zu einem gewissen Punkt vorgeschrittene Selbstzersetzung erfahren hatte, bewirkte es die Bildung roter Aufspaltungskörper. Diese vollzog sich nicht mehr mit $C_5H_3NCl_2$. $HCl.H_2O$; wohl aber mit dem Quecksilbersalz $C_5H_5NHg_2Cl_4$ (S. 107).

Die Untersuchung der bei der Chlorierung von unverdünntem Pyridin auftretenden Verbindungen ergab folgendes: Das in fünf Fraktionen geteilte Destillat des bei Gegenwart von Chlorzink chlorierten Pyridins zeigte bei keinem Anteil mehr eine Reaktion, z. B. mit β-Naphtylamin. Daraus läßt sich ersehen, daß bei einer Destillation die wirksame Verbindung zerstört wird. Wie kompliziert die Verhältnisse sich bei der Reaktion gestalten, ergibt die Tatsache, daß auf 115° erhitztes Pyridin nach der Behandlung mit Chlor auf Zugabe von β-Naphtylamin mit diesem Pyridinfarbstoff liefert. Bei Gegenwart von überschüssigem Pyridin muß also die reagierende Substanz auch noch bei 115° existenzfähig sein.

Die durch Erhitzen von Pyridin mit Phosphorpentachlorid gewonnenen Tri- und Tetrachlorpyridine, wie auch Pentachlorpyridin, welches wir darstellten, blieben ohne Einwirkung auf aromatische Amine. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die direkte Chlorierung des Pyridins komplizierter ist, als bisher angenommen wurde. Es muß sich dabei ein Körper bilden, dessen Existenz noch nicht bekannt war. Über seine Konstitution läßt sich auf Grund der ausgeführten Experimente noch nichts Bestimmtes aussagen. Es ist vielleicht die Vermutung zulässig, daß er einen ähnlichen Bau aufweist, wie die Ad-

[1]) Sell and Dootson, Journ. Chem. Soc. 73, 442.

ditionsprodukte des Pyridins mit Körpern von ausgeprägt negativer Natur, z. B. wie Pyridinbromcyan. Eine ungefähre Formel



könnte diesen Gedanken versinnlichen. Sie ließe die Aufspaltung der Verbindung mit aromatischen Aminen analog den bisher beobachteten Fällen am leichtesten erklären. Wollten wir die Chlorierung des Pyridins mit der von Hantzsch studierten Einwirkung von Chlor auf eine alkalische Phenollösung in Parallele setzen, so würde für die Erklärung zunächst noch nicht viel gewonnen. — Leider gelang es uns noch nicht, Analysen der Spaltprodukte zu erhalten. Sind diese ihrer Zusammensetzung nach bekannt, so wird durch geeignete Rückschlüsse am leichtesten Einsicht in den oder die Körper, welche die Aufspaltung verursachen, zu bekommen sein.

Wird das unverdünnt chlorierte Pyridin mit einer alkoholischen β-Naphtylaminlösung versetzt, so tritt schon in der Kälte eine sehr intensive blutrote Farbe ein. Die Untersuchung des Reaktionsproduktes gab keine einheitlichen Verbindungen. Jedoch konnte aus dem Filtrat des mit Äther gefällten Körpers beim Abdestillieren des letzteren eine in schönen roten Nadeln kristallisierende Substanz erhalten werden. Sie enthält kein Chlor und gibt mit Säuren blauviolett gefärbte Salze. Zahlreiche Analysen ergaben noch keine annehmbare Formel. Seine Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen.

Außerdem konnten wir bei dem Reaktionsgemenge, welches durch Einwirkung von p-Toluidin auf das chlorierte Pyridin entstand, sehr wenig eines Körpers absondern, der wirklich einheitlich erschien. Auch seine Analysen berechtigen noch nicht zur Aufstellung einer Formel. Seinem Verhalten nach dürfte er ein auf der 5-gliedrigen Kohlenstoffbrücke zwischen den Toluidinresten chloriertes salzsaures Salz eines Pyridin-

aufspaltungsproduktes vorstellen. Neben den sonstigen Eigenschaften der so gewonnenen Farbstoffe weisen auch ihre Absorptionsspektra entschieden darauf hin, daß sie in die Klasse der von Zincke u. a. gewonnenen Pyridinfarbstoffe von dem wiederholt zitierten Schema gehören. (S. 130 spektroskopische Untersuchung).

Wenn es nun auch bislang nicht möglich war, die Reaktion von Pyridin und Chlor und weiter die Einwirkung von aromatischen Aminen auf das chlorierte Pyridin in ihren einzelnen Phasen klar zu legen, so geht aus den Versuchen doch jedenfalls hervor, daß der Pyridinkern auch gegen Chlor nicht jene Beständigkeit besitzt, die bei Pyridin ähnlich wie bei Benzol angenommen wurde. — Den Zusammenhang des von Bucherer und Schenkel[1]) entdeckten labilen Pyridinschwefligsäureesters mit den Zinckeschen Pyridinfarbstoffen haben wir an anderer Stelle dargetan.[2])

Aus den Ergebnissen unserer bisher angestellten Versuche läßt sich folgern: Die Fähigkeit des Pyridins, quaternäre Ammoniumbasen zu bilden, ist nicht auf Dinitrochlorbenzol und Bromcyan beschränkt. Sie entstehen auch mit Diaryloxalimidchloriden fast quantitativ, in geringerer und zum Teil minimaler Ausbeute mit Monimidchloriden und Phosphorpentachlorid.[3]) Diese Beobachtungen lassen sich zu dem Schluß erweitern, daß Pyridin allgemein mit Körpern stark negativer Natur, welche einen Übergang des dreiwertigen Pyridinstickstoffes in den fünfwertigen ermöglichen, mehr oder minder labile Anlagerungsprodukte von der schematischen Form

liefert, in der R und R_1 negative Atome der Atomkomplexe bedeuten. Die entstandenen Additionsverbindungen reagieren

---

[1]) Bucherer u. Schenkel, Ber. 41, 1346.

[2]) Reitzenstein u. Breuning, Ber. 43; s. a. Jul. Schenkel, Ber. 43, 2598.

[3]) Die Reaktion mit Sulfurylchlorid untersucht Herr cand. chem. Oppmann im hiesigen Laboratorium. R.

mit aromatischen, vorzüglich primären Aminen unter Aufspaltung des Pyridinringes und Bildung von Körpern, denen die Zusammensetzung:

$$Ar-N{=}CH-CH{=}CH-CH{=}CH-NH.Ar$$
$$\quad\quad\quad

0,1540 g Substanz gaben 0,3709 g CO_2 und 0,0681 g H_2O.
0,1321 g Substanz gaben 0,3174 g CO_2 und 0,0592 g H_2O.
0,1676 g Substanz gaben bei 22° und 750,5 mm 16,4 ccm N.
0,1642 g Substanz gaben 0,1205 g AgCl.

	Berechnet für $C_{21}H_{19}N_3Cl_2$:	Gefunden:	
C	65,45	65,71	65,59 %
H	5,19	4,94	5,02 „
N	10,91	10,89	— „
Cl	18,44	18,16	— „.

Das Di-ortho-tolyloxalmonimidchloridpyridiniumchlorid kristallisiert in Blättchen von intensiv gelber Farbe und schmilzt bei 180°. Es löst sich mit gelber Farbe leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Methylalkohol, aus dem es sich gut umkristallisieren läßt. Der Körper ist wenig löslich in Benzol, Toluol, Essigester und Pyridin, fast unlöslich in Aceton, unlöslich in Äther. Beim Erhitzen auf ca. 80° tritt langsame Zersetzung unter Auftreten eines deutlichen Pyridingeruches ein, der Rückstand ist eine kohlige Masse. Durch Kochen mit Wasser, Säuren und Laugen wird die Verbindung zerstört unter Bildung von Isonitrilverbindungen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit blutroter Farbe. Gießt man diese Lösung in Wasser, so scheidet sich ein gelblichweißer Körper aus, der nach dem Umkristallisieren an seinem Schmelzpunkt als o-Oxatoluid erkannt wurde. Auch konzentrierte Salzsäure gibt beim Kochen o-Oxatoluid. Erhitzt man mit Laugen, so hinterbleiben braune Harze. An der Luft verliert das Di-ortho-tolyloxalmonimidchloridpyridiniumchlorid allmählich das Chlor der vom Pyridin unangegriffenen zweiten Imidgruppe.

Durch Versetzen der wäßrigen Lösung des Di-ortho-tolyloxalmonimidchloridpyridiniumchlorids mit Platinchlorwasserstoffsäure bildet sich ein orangegelb gefärbtes kristallisiertes Platinsalz das sich bei 210°—212° zersetzt.

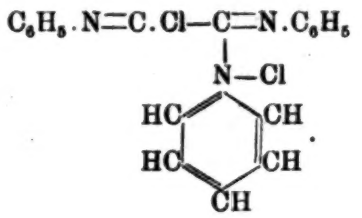
0,1888 g Substanz gaben 0,0309 g Platin.

	Ber. für $(C_{21}H_{19}N_3Cl_2)_2.H_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	16,52	16,38 %.

Oxalanilidmonimidchloridpyridiniumchlorid.

20 g umkristallisiertes Oxaniliddiimidchlorid, $C_6H_5N{=}CCl.CCl{=}N.C_6H_5$, erwärmte man mit 30 ccm wasserfreiem Pyridin

auf dem Wasserbade. Allmählich färbte sich das Reaktionsgemisch blutrot. Bei weiterem Erwärmen erstarrte die Masse zu einem schwarzbraunen schmierigen Kristallbrei, der auf einer Nutsche gesammelt und bis zum Verschwinden des Pyridingeruches mit Aceton ausgewaschen wurde. Auf Ton getrocknet, erhielt man 25 g eines gelbbraunen sandigen Pulvers, das sich, wie am Erscheinen violettschwarzer Stellen ersichtlich war, stellenweise oxydierte. Man kristallisierte es zweimal aus Methylalkohol um, von dem verhältnismäßig viel zur Lösung verbraucht wurde, und trocknete es auf Ton im Vakuum.



0,1455 g Substanz gaben bei 21° und 759 mm 15,4 ccm N.

	Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3Cl_2$:	Gefunden:
N	11,79	12,01 %.

Das Oxalanilidmonimidchloridpyridiniumchlorid kristallisiert ebenfalls in gelben Blättchen, die sich bei 200° bräunen und scharf bei 203° schmelzen. Es löst sich etwas schwerer in Methylalkohol als Di-ortho-tolyloxalmonimidchloridpyridiniumchlorid, mit dem es sonst in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften Übereinstimmung zeigt.

Aufspaltung des Di-ortho-tolyloxalmonimidchloridpyridiniumchlorids durch aromatische Basen.

Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Di-ortho-tolyloxalmonimidchloridpyridiniumchlorid mit Verbindungen, die freie Amingruppen enthalten, trat stets eine auffällige Färbung der Lösung ein, so mit Anilin, o- und p-Toluidin, α- und β-Naphtylamin, p-Nitranilin. Sie blieb aus mit Acetamid und Methylamin. Mit sekundären Basen, wie Diphenylamin, konnte erst bei längerer Einwirkungsdauer und beim Kochen eine derartige Reaktion beobachtet werden. Von den entstehenden Verbindungen wurden untersucht die mit p-Toluidin und β-Naphtylamin erhaltenen.

Aufspaltungsprodukt mit p-Toluidin.

5 g Di-ortho-tolyloxalmonimidchloridpyridiniumchlorid wurden mit 5 g p-Toluidin und 25 ccm Alkohol kurze Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt. Schon in der Kälte trat intensive Rotfärbung ein. Nach dem Erwärmen und erfolgter Abkühlung hatte sich ein gut kristallisierter roter Farbstoff ausgeschieden, ca. 6 g. Er wurde dreimal aus gewöhnlichem Alkohol umkristallisiert und 2 Stunden lang bei 50° im Vakuumexsikkator getrocknet.

$p\text{-}CH_3.C_6H_4.N{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}NH.C_6H_4.CH_3$. (p).HCl.

0,1436 g Substanz gaben 0,3829 g CO_2 und 0,0888 g H_2O.
0,1574 g Substanz gaben bei 23° und 746 mm 12,55 ccm N.
0,1902 g Substanz gaben 0,0892 g AgCl.

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2Cl$:	Gefunden:
C	72,91	72,72 %
H	6,77	6,92 „
N	8,97	8,89 „
Cl	11,36	11,60 „.

Der analysierte Farbstoff, der auch in einer violetten Modifikation existiert, bildete filzige Nadeln vom Schmelzpunkt 143°. Er ist umkristallisierbar aus Methyl- und Äthylalkohol, sowie aus Eisessig und zeigte sich unlöslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Ligroin usw. In konzentrierter Schwefelsäure löste er sich unter Chlorwasserstoffentwicklung; beim Eingießen der Lösung in Wasser schieden sich schön rote Flocken aus. Beim Behandeln mit Alkalien bildete sich ein gelber Körper, der mit Säuren wieder rote Farbe annahm. Kurz, die vorliegende Verbindung war vollständig identisch mit dem von Zincke beschriebenen salzsauren Glutacondiparatoluidid.

Es wurde auch versucht, diesen Körper direkt aus Di-ortho-tolyloxalimidchlorid ohne vorherige Isolierung der Pyridinverbindung zu gewinnen. 1 Mol. Di-ortho-tolyloxalimidchlorid und 2 Mol. p-Toluidin wurden gemischt, pro 1 g des ersteren 4 ccm Pyridin und 1 ccm Alkohol zugegeben und das Gemenge auf ungefähr 60° so lange erwärmt, bis die alsbald auftretende blutrote Farbe sich nicht mehr vertiefte (ca. 10 Minuten). Die stark gekühlte Reaktionsmasse ließ man nun in dünnem Strahl zu verdünnter Salzsäure von — 2°

einlaufen. Zur Reinigung löste man den abfiltrierten und mit Wasser gewaschenen Körper in kochender verdünnter Essigsäure und fällte ihn wieder bei niederer Temperatur mit einer Natriumacetatlösung. Die Verbindung schied sich in roten Flocken unverharzt ab. Die weiteren Reinigungsmethoden führten jedoch schließlich nicht zu einem analysenreinen Körper, obwohl über seine Zugehörigkeit zu den Zinckeschen Verbindungen kein Zweifel besteht.

Aufspaltungsprodukt mit β-Naphtylamin.

Molekulare Mengen Di-ortho-tolyloxalmonimidchloridpyridiniumchlorid (5 g) und β-Naphtylamin (5,1 g) wurden in alkoholischer Lösung einige Minuten lang auf dem Wasserbad erhitzt. Der sich ausscheidende Kristallbrei wurde abgekühlt und filtriert, dann der Farbstoff unter Anwendung eines Heißwassertrichters aus einem Gemisch von 4 Teilen Äthyl- und 1 Teil Methylalkohol zweimal umkristallisiert und hierauf bei 50° im Vakuum getrocknet.

$$C_{10}H_7N{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}NH.C_{10}H_7.HCl.$$
$$(\beta) \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad (\beta)$$

0,1202 g Substanz gaben bei 22,5° und 750 mm 7,55 ccm N.

	Berechnet für $C_{25}H_{21}N_2Cl$:	Gefunden:
N	7,28	7,08 %.

Die filzigen roten Nadeln haben den Schmelzpunkt 139°. Zum Vergleich wurde derselbe Körper aus Dinitrophenylpyridiniumchlorid hergestellt und die vollständige Identität beider Produkte erkannt. Die freie Base ließ sich aus der methylalkoholischen Lösung des salzsauren Salzes durch vorsichtiges Versetzen mit Natronlauge und Ausfällen mit Wasser gewinnen. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol zeigten die orangegelben Kriställchen den Schmelzp. 112°. Ihr Verhalten ist in jeder Beziehung analog dem, welches Zincke bei den von ihm gewonnenen freien Basen konstatierte.

Tolandichlorid und Pyridin.

Das Tolandichlorid (7,7'-Dichlorstilben), $C_6H_5{-}CCl{=}CCl.C_6H_5$, wurde nach der Angabe von Hauhart[1]) hergestellt.

[1]) Hauhart, Ber. 15, 898.

Wir ließen das Kupferpulver in einer Nickelflasche auf Benzotrichlorid einwirken. Dadurch war nicht nur ein Springen des Gefäßes bei der stürmischen Reaktion ausgeschlossen, sondern es wurde auch eine bessere Ausbeute erzielt.

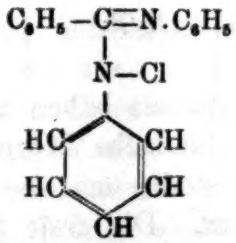
Aus 12 g Benzotrichlorid erhielten wir:

Fraktion	260°—280° . . .	1,6 g
„	280°—310° . . .	0,8 g
„	310°—315° . . .	2,8 g
	also im ganzen . .	5,2 g

des Gemisches der Chloride. Hauhart bekam 4,5 g. Die Trennung der Isomeren führten wir nach Blank[1]) aus. Eine Einwirkung auf Pyridin konnte weder bei cis- noch trans-Tolandichlorid beobachtet werden.

Benzanilidimidchlorid und Pyridin.

Das verwendete Benzanilidimidchlorid bereiteten wir nach der Vorschrift von Wallach.[2]) Wie ein Vorversuch ergab, färbte sich mit Pyridin versetztes Benzanilidimidchlorid beim Zugießen einer alkoholischen p-Toluidinlösung rot. Es durfte daher angenommen werden, daß sich intermediär ein Benzanilidpyridinchlorid



gebildet hatte, das durch p-Toluidin unter Sprengung des Pyridinringes zerfällt. Eine große Zahl von Versuchen, diesen Körper zu isolieren, hatten ein negatives Resultat. Versetzt man Benzanilidimidchlorid mit Pyridin, so erhält man eine gelbliche, zersetzliche Masse. Läßt man sie in der Kälte 2 Stunden lang stehen, so nimmt sie violette Farbe an. Sucht man sie mit allen möglichen Lösungsmitteln zu reinigen, so bekommt man stets nur Benzanilid. Sie lieferte auch keine beständigen Derivate. Wir mußten uns daher mit einer

[1]) Blank, Ann. Chem 248, 21.
[2]) Wallach, Ann. Chem 184, 79.

Untersuchung des Reaktionsverlaufes zwischen Benzanilidimidchlorid, Pyridin und aromatischem Amin begnügen.

5 g Benzanilidimidchlorid und 4,3 g (2 Mol.) Anilin wurden mit 5 g entwässertem Pyridin $^1/_4$ Stunde lang gelinde erwärmt und dadurch eine rot gefärbte Reaktionsmasse erhalten. Sie wurde mit überschüssiger Salzsäure gekocht. Es schieden sich rote, mit einem weißen Körper vermischte Flocken aus. Sie konnten von der weißen Substanz durch fortgesetztes Waschen zuerst mit Salzsäure, dann mit siedend heißem Wasser befreit werden. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhielt man einen von Verunreinigungen freien, in roten Nädelchen kristallisierenden Farbstoff (0,15 g) vom Schmelzp. 142°.

Die genaue Prüfung seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften, auch die Messung seines Absorptionsspektrums entsprach dem Befund beim Zinckeschen Dianilid. Aus dem heißen salzsauren Filtrat der von dem roten Körper abfiltrierten Reaktionsmasse schied sich beim Erkalten eine weiße Substanz aus. Sie konnte durch Umkristallisieren aus Alkohol an ihrem Schmelzpunkt 161° als Benzanilid erkannt werden.

Das Filtrat von Benzanilid lieferte durch Zusetzen von Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion einen weißen Niederschlag. Derselbe wurde auf dem Filter nach dem Auswaschen mit Wasser in heißem Alkohol gelöst und diese Lösung tropfenweise mit Wasser gefällt. Nach der zweiten Fällung schmolz dieser weiße kristallinische Körper bei 143° und erwies sich identisch mit Benzenyldiphenylamimid[1]),

$$C_6H_5-C(=N.C_6H_5)-HN.C_6H_5,$$

während das dem entstandenen Farbstoff entsprechende Spaltprodukt Monophenylbenzenylamidin[2]),

$$C_6H_5-C(=N.C_6H_5)-NH_2$$

nicht zu fassen war.

[1]) Bernthsen, Ann. Chem. 184, 353.
[2]) Bernthsen, Ann. Chem. 184, 348; 192, 29.

Carbodiphenylimid, salzsaures Pyridin und p-Toluidin.

5 g im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknetes Carbodiphenylimid[1][2]), $C_6H_5-N=C=N.C_6H_5$, d. h. die β-Modifikation[3]) wurde mit überschüssigem salzsaurem Pyridin zehn Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die resultierende honigartige Masse, aus der durch kein Mittel ein einheitlicher Körper abzuscheiden war, der als Pyridinadditionsprodukt hätte aufgefaßt werden können, wurde mit 5,5 g p-Toluidin versetzt. Dies bewirkte eine starke Rotfärbung. Nach dem noch kurze Zeit fortgesetzten Erhitzen lag eine rote schmierige Masse vor, die zweimal mit Toluol, darauf dreimal mit Salzsäure ausgekocht wurde. Es hinterblieb wenig eines roten Körpers, der durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol an seinem Schmelzpunkt 142° und seinen sonstigen Eigenschaften zweifellos seine Identität mit Zinckes p-Ditoluidid erwies.

Die von ihm befreite Reaktionsmasse, die ein Gemisch von Carbanilid, α-Triphenylguanidin, p-Toluidin, Pyridin usw. vorgestellt haben dürfte, wurde nicht weiter untersucht.

Pyridin, Phosphorpentachlorid und Anilin.

Ein orientierender Versuch ergab, daß Pyridin mit Phosphorpentachlorid erwärmt, auf Zusatz von p-Toluidin Rotfärbung bewirkt. Nach den in den bisher beschriebenen Versuchen gewonnenen Erfahrungen war eine Isolierung des Anlagerungsproduktes von Pyridin an Phosphorpentachlorid von der mutmaßlichen Formel:

$$Cl_4-P-NC_5H_5$$
$$\quad\quad\quad

10 g wasserfreies Pyridin und 15 g Anilin wurden unter Rühren in einer Porzellanschale mit kleinen Portionen Phosphorpentachlorid versetzt. Bei jeder Zugabe zischte das Gemisch auf, es trat Wärmeentwicklung und alsbald eine sich mehr und mehr verstärkende Rotfärbung ein, die sich nach dem Eintragen von 6 g Phosphorpentachlorid nicht weiter vertiefte. Die Reaktionsmasse hatte zähe Konsistenz; unangegriffene Teilchen von Phosphorpentachlorid zerdrückte man mit dem Pistill, bevor man verdünnte Salzsäure zugab, die eine leimige rote Substanz aussonderte. Diese wurde öfters mit heißer Salzsäure digeriert, die dabei anfangs auftretenden Schmieren, welche beim Erkalten spröd wurden, immer wieder fein gepulvert. Schließlich wurde der rote Körper auf ein Filter gebracht, mit Wasser tüchtig gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1 g. Durch Umkristallisieren aus Aceton, dann aus Methylalkohol wurden rote spitzige Nadeln vom Schmelzpunkt 142° erhalten. Absorptionsspektrum, Löslichkeitsverhältnisse, Verhalten gegen Säuren und Basen, mit einem Wort, sämtliche Eigenschaften des Körpers stimmten mit dem salzsauren Glutacondianilid von Zincke überein. Von einer Untersuchung der in den Filtraten restierenden Phosphorverbindungen wurde Abstand genommen.

Pyridindibromid und Anilin.

Pyridindibromid[1]) wurde hergestellt durch Zutropfen der berechneten Menge Brom in eine durch Kältemischung gekühlte salzsaure Lösung von salzsaurem Pyridin. Der ausfallende orangegelbe Körper wurde durch ein Asbestfilter filtriert, durch Waschen mit Äther vom freien Brom gereinigt und auf Ton getrocknet. Eine Reihe von Versuchen bewies, daß die Zersetzlichkeit der Verbindung zu groß ist, um sie zu einer direkten Aufspaltung des Pyridinkernes zwingen zu können. Sie zerfiel stets in Pyridin und Brom. Bei Gegenwart von Cyankalium liefert das Pyridindibromid jedoch die von König aus Pyridinbromcyan erhaltenen Körper. Zur Darstellung von $C_6H_5NH.(CH)_5{=}N.C_6H_5.HBr$ z. B. verfährt man folgendermaßen:

[1]) A. W. Hofmann, Ber. 12, 988.

2,4 g Pyridindibromid werden in Äther suspendiert und mit einer kalten, möglichst konzentrierten Lösung von 0,65 g reinem Cyankalium unterschichtet. Es tritt bei der Zugabe des Cyankaliums sofort eine Reaktion wohl unter Bildung von Bromcyan ein, das an der Berührungsschichte der Flüssigkeiten eine weiße Trübung hervorruft. Man gibt dazu sofort die 2 Mol. entsprechende Menge Anilin (1,86 g) hinzu. Der Äther siedet bei der Zugabe des Anilins auf und nimmt zu gleicher Zeit blutrote Farbe an. Zur Vervollständigung des Prozesses schüttelt man den Kolbeninhalt kräftig durch und nach ca. 5 Minuten hat man einen dicken roten Kristallbrei. Er wird abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Äther gut gewaschen. Die auf dem Filter bleibenden roten Nadeln schmelzen bei 154°, nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 162°. Sie zeigen vollständige Übereinstimmung mit der von König beschriebenen Verbindung. Die freie Base aus dem bromwasserstoffsauren Salz gibt keine Bromreaktion womit der Beweis erbracht ist, daß keine Bromierung in der Kohlenstoffbrücke stattgefunden hatte. Sie schmilzt bei 86°. Ihre Eigenschaften harmonieren mit der von Zincke beschriebenen freien Base.

Chlorierung von verdünntem Pyridin.

Trocknes Chlor wurde in ein Gemisch von 1 Gewichtsteil entwässertem Pyridin und 4 Teilen absoluten Äther oder Tetrachlorkohlenstoff bei einer Temperatur unter 0° eingeleitet. Das Chlor wurde lange Zeit vollständig absorbiert. Nach kurzer Zeit schieden sich weiße Flocken aus. Diese setzten sich im Einleitungsrohr an und mußten öfters abgestreift, das Rohr auch möglichst weit gewählt werden, um ein Verstopfen hintanzuhalten. Das Einleiten wurde stets so lange fortgesetzt, bis 2 Molekül Chlor aufgenommen waren. Bei 10 g Pyridin entspricht das einer Gewichtsvermehrung von 9 g. Man erhielt ein weißes, etwas gelblich gefärbtes, in der Kältemischung beständiges Produkt. Aus dieser herausgenommen, zersetzte es sich allmählich unter Wärmeentwicklung in braun bis rot gefärbte Harze. Der Körper verkohlte von selbst an der Luft, wenn er nicht mehr mit Äther in Berührung war. Er roch stark nach Chlor und letzteres war durch einen vier-

stündigen, durch die ätherische gekühlte Lösung geschickten Kohlensäurestrom nicht zu verjagen. Als der überschüssige Äther vom Niederschlag abgegossen und frischer absoluter Äther zugefügt wurde, geriet dieser plötzlich in stürmisches Sieden, der feste Rückstand verharzte sofort. Durch Zugabe von Anilin erfolgte eine explosionsartige Reaktion, der größte Teil des Kolbeninhalts wurde herausgeschleudert und eine schwarzbraune verkohlte Masse blieb zurück. Salzsaures Anilin gab die gleichen, etwas gemäßigteren Erscheinungen. Absoluter Alkohol mit dem Chlorierungsprodukt zusammengebracht, siedet und schäumt über. Beim Erkalten schied der Kolbenrückstand weiße hygroskopische Kristallblättchen aus, die nicht mit Anilin reagierten. Diese Eigenschaften des Körpers ermöglichten keine direkte Untersuchung.

Salzsaures Dichlorpyridin.

Der auf die eben beschriebene Chlorierungsweise erhaltene Niederschlag, von dem der Äther abgegossen war, schied, in Wasser gebracht, unter starker Chlorentwicklung einen gelblich weißen amorphen Körper aus, der schlecht filtrierbar war. Man sammelte ihn auf einem Asbestfilter, löste ihn auf dem Filter mit heißem Methylalkohol und fällte die Verbindung aus dieser Lösung tropfenweise mit Wasser. Der noch zweimal in Methylalkohol gelöste und mit Äther wieder niedergeschlagene Körper, welcher nun konstant schmolz, wurde auf Ton gestrichen, auf dem er unter Wasseraufnahme vorübergehend etwas verschmierte, dann aber wieder ganz trocken und pulverig wurde.

Nach längerem Verweilen im Vakuumexsikkator lieferte er folgende Analysenzahlen.

0,1664 g Substanz gaben bei 22,5° und 757 mm 10,65 ccm N.
0,1326 g Substanz gaben bei 21° und 760 mm 7,4 ccm N.
0,0771 g Substanz gaben 0,1644 g AgCl.

	Ber. für $C_5H_3Cl_2N.HCl.H_2O$:	Gefunden:	
N	6,91	7,09	7,12 %
Cl	52,59	52,75	— „.

Die gewonnene Verbindung ist ein weißes kristallinisches Pulver, das sich bei 160° bräunt und bei 168° unter Zersetzung schmilzt. Es ist löslich in Methyl- und Äthylalkohol unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Ligroin, Essigester

Tetrachlorkohlenstoff. Von verdünnten Säuren wird es in der Kälte nicht verändert. Kocht man den Körper mit Wasser, Benzol usw., so liefert er rotbraune Harze, ebenso beim Behandeln mit Alkalien, auch Barytlauge, schon bei gewöhnlicher Temperatur. Ein Platinsalz war nicht aus ihm erhältlich.

Quecksilbersalz des verdünnten chlorierten Pyridins.

Der durch Einleiten von Chlor in die ätherische Pyridinlösung erzeugte Niederschlag lieferte mit einer wäßrigen Quecksilberchloridlösung schöne weiße Nadeln, die sich ohne Wärme- oder Chlorentwicklung bildeten. Das Salz wurde durch Kochen mit einer konzentrierter Kaliumchloridlösung zerlegt und das freiwerdende Dichlorpyridin mit Wasserdampf übergetrieben. Das klare Destillat gab mit Quecksilberchloridlösung beim Reiben mit dem Glasstab schöne weiße Kristalle, die durch Umkristallisieren aus Methylalkohol ihren Schmelzpunkt nicht mehr änderten.

0,2617 g Substanz gaben 0,1962 g HgS.
0,3669 g Substanz gaben 0,2750 g HgS.
0,2696 g Substanz gaben 0,2482 g AgCl.
0,2602 g Substanz gaben bei 22° und 758 mm 5,9 ccm N.

	Berechnet für $C_5NH_3Cl_4Hg_2$:	Gefunden:	
Hg	64,41	64,51	64,62 %
Cl	22,86	22,63	— „
N	2,25	2,54	— „.

Das vorliegende Salz kristallisiert in blendend weißen spitzen oder lanzettförmigen schmalen Nadeln vom Schmelzpunkt 190°. Es ist löslich in heißem Methyl- und Äthylalkohol, Benzol und Toluol, unlöslich in Äther und Ligroin. Auch in heißem Wasser löst es sich etwas. Mit Natronlauge entsteht ein gelber Niederschlag von Quecksilberoxyd. Löst man dasselbe in Salzsäure, so bleibt anfangs ein weißer Rückstand, der sich aber auch beim Erwärmen löst.

Chlorierung von unverdünntem Pyridin.

Wurde entwässertes Pyridin, das sich in einer Kochsalzeiskühlung befand, chloriert, so verlief der Vorgang, wie ihn

Keiser[1]) beschrieben hat. Die Chloraufnahme war bei dieser Arbeitsmethode ziemlich gering. Sie konnte ganz beträchtlich gesteigert werden bei Verwendung von Zinkchlorid als Chlorüberträger. — 100 g Pyridin, die mit 10 g Chlorzink versetzt wurden (Bildung von Pyridinzinkchlorid), ließ man unter 0° abkühlen und leitete unter starker Kühlung mit einem sehr weiten (4 cm lichte Öffnung) Einleitungsrohr durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknetes Chlor ein. Das Chlor wird restlos absorbiert. Die Absorption verläuft derartig vollkommen, daß auch bei sehr kräftigem Chlorstrom mit Jodkaliumstärkepapier keine Spur entweichenden Chlors nachgewiesen werden kann. Nach einiger Zeit trübt sich das klare, gelblich gefärbte Pyridin unter Abscheidung weißer Kristalle. Der Chlorstrom wurde sofort unterbrochen; eine Wägung bekundet jetzt die Aufnahme von 10 g Chlor. Nun wurde das Einleiten fortgesetzt. Die ersten Gasblasen verursachen eine dunkle Braunfärbung des Pyridins, weitere eine langsame Zersetzung desselben, es steigen nämlich aus der Reaktionsmasse kleine Bläschen auf, die neben anderen Gasen auch Kohlensäure enthalten. Auch etwas Chlor geht fort; die Temperatur erhöht sich. Man tut daher gut, in diesem Moment den Chlorstrom zu verlangsamen. Nach zwei bis drei Minuten wird das Chlor wieder vollständig absorbiert, die Menge der von einer Zersetzung herrührenden Gasbläschen wird verschwindend klein. Weitere Chlormengen bewirken nach ca. $1^1/_2$ Stunden ein Zähwerden des unterdessen dunkelbraun gewordenen chlorierten Pyridins. (Gesamtchloraufnahme nun 20 g). Man leitet noch so lange Chlor ein, als es der Aggregatzustand der immer zäher werdenden Schmieren zuläßt. Bei einer Absorption von 30 g Chlor ist dieser Punkt erreicht, die Verharzung dabei allerdings schon sehr weit fortgeschritten. Da aber die Ausbeute an Pyridinfarbstoffen, wie sich ergab, direkt proportional der aufgenommenen Chlormenge ist, auch eine größere Reinheit derselben bei der Verarbeitung von weniger stark chloriertem Pyridin nicht beobachtet werden konnte, verwandten wir meistens bis zu diesem Grad mit Chlor behandeltes Pyridin.

---

[1]) Keiser, Amer. chem. Journ. 8, 308.

So vorteilhaft die Anwendung von Chlorzink auf die Chlorabsorption des Pyridins einwirkt, offenbart sich bei der Isolierung der aus dem Chlorierungsprodukt durch Amine erzeugbaren Farbsalze der Mißstand, daß das Zink nur schwer aus den resultierenden Endprodukten zu entfernen ist. Fällt dies, soweit es sich um technische Produkte handelt, nicht schwer ins Gewicht, so ist es doch für die Gewinnung analysenreiner Verbindungen, die zur Klärung der ganzen Reaktion unumgänglich nötig sind, recht mißlich. Aus diesen Gründen wurde nach einem Ersatzmittel gefahndet, das diesen Ubelstand nicht aufwies. In glücklicher Weise wurde das gesuchte in ausgeglühtem Seesand gefunden[1]), der natürlich bequem quantitativ entfernt werden kann, keinerlei störende Nebenwirkungen bedingt und auch die Verharzung zurückdrängt. Die Wirkung des Seesandes dürfte in der Vergrößerung der Oberfläche ihren Grund haben. Kieselgur, Tierkohle bieten keinerlei Vorteile dem Seesand gegenüber. Leider machten wir diese erfreuliche Beobachtung erst, als diese Arbeit bereits abgeschlossen war.

Prüfung von Pyridinchlorderivaten auf ihr Verhalten gegen aromatische Amine.

a) Der weiße Niederschlag, welcher durch die Chlorierung des mit Äther oder Tetrachlorkohlenstoff verdünnten Pyridins entstand, gab bei einer Vakuumdestillation unter 16 mm Druck keine Fraktion, die Anilin rot färbte. Ebensowenig tat dies das salzsaure Dichlorpyridin, oder der als Pyridindichlorid betrachtete Körper. Erst wenn er durch zweistündiges Stehenlassen unter Äther an der Luft bei Wintertemperatur sich bis zu einem gewissen Grad zersetzt hatte, gab er mit Anilin eine intensive Rotfärbung. Diese zeigte auch das Quecksilbersalz, $C_5H_5NCl_4Hg_2$, mit verminderter Intensität.

b) 45 g der schwarzbraunen Flüssigkeit, welche 50 g Pyridin und 5 g Chlorzink, die 20 g Chlor aufgenommen hatten, entstammten und kein Zinkchloridpyridin enthielten, wurden einer Destillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen:

[1]) D. R. P. 230597. Reitzenstein, F. u. Breuning, W.

1. Fraktion bei	116°	8 g	unverändertes Pyridin.
2. „	„ 120°—130°	7 g	Flüssigkeit, die einige Kristalle absondert.
3. „	„ 130°—133°	3 g	salzsaures Trichlorpyridin mit etwas Flüssigkeit.
4. „	„ 218°—220°	15 g	gelbes Öl, das in der Vorlage erstarrt u. salzsaures Pyridin ist.
5. „	„ 320°—322°	2 g	stärker verunreinigtes salzsaures Pyridin.
6. verkohlter Rückstand		10 g	

Keine der Fraktionen reagiert mit β-Naphtylamin, während das direkt gewonnene chlorierte Pyridin äußerst ausgiebige blutrote Färbung mit seiner alkoholischen Lösung zeigt.

Tri-, Tetra- und Pentachlorpyridin, nach einem von Sell und Dootson[1]) beschriebenen Verfahren gewonnen, erleiden mit aromatischen Aminen ebenfalls keine Aufspaltung.

Reaktion des chlorierten Pyridins mit aromatischen Aminen.

Wie schon erwähnt, gab die Behandlung des einer Selbstzersetzung überlassenen chlorierten verdünnten Pyridins mit Anilin oder β-Naphtylamin stets rote bis rotbraune Farbstoffe von variierendem Schmelzpunkt und veränderter Farbnüance. Es war auch ganz klar, daß dieses Verfahren nie so geleitet werden konnte, daß gleich zusammengesetzte Körper entstanden. Man war stets, auch bei genauer Einhaltung der Reaktionsbedingungen, von dem unkontrollierbaren Grad der von selbst verlaufenden Zersetzung abhängig. Die direkte Chlorierung von unverdünntem Pyridin bei Gegenwart von Chlorzink hatte immerhin den Vorzug, daß die Reaktion sicher gemäßigt eintrat; ein wesentlicher Fortschritt war jedenfalls die Verwendung von Seesand.

a) Körper aus p-Toluidin.

In 50 g gut gekühltes, mit 5 g Zinkchlorid versetztes Pyridin wurden 10 g Chlor eingeleitet. Die schmierige, schwarzbraune Lösung filtrierte man von ungelöstem Pyridinzinkchlorid ab und versetzte das Filtrat mit einer absolut alkoholischen kalten Lösung von 10 g p-Toluidin. Schon in der Kälte trat eine intensive Rotfärbung der Reaktionsmasse auf, die nach $^1/_4$ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade

[1]) Sell u. Dootson, Journ. of the Chem. Soc. 73, 432.

sich nicht mehr vertiefte. Man goß sie wieder durch ein Filter und fällte eiskalt mit verdünnter Salzsäure. Es ließen sich 6 g eines gut aussehenden, körnigen roten Niederschlages gewinnen. — Der getrocknete Niederschlag wurde in Methylalkohol kalt gelöst; ein geringer ungelöst bleibender Rest besteht aus Verunreinigungen. Die methylalkoholische Lösung mit Äther gefällt, gab einen noch stark verschmierten Niederschlag. Man trocknete ihn auf Ton und löste ihn nach dem Zerreiben mit einem Pistill aufs neue in Methylalkohol. Ein größerer Teil des Körpers blieb nun ungelöst (Schmelzpunkt 197°). Nach dem Lösen in Äthylalkohol und fraktioniertem Fällen mit Äther schmolz er bei 197°—198° und konnte also als rein angesehen werden. Ausbeute 0,8 g. Seine Analysen ermöglichten die Aufstellung einer Formel noch nicht (s. S. 109).

Der rote Körper ist unlöslich in Benzol, Toluol, Ligroin, wenig löslich in Äther, Methylalkohol und Wasser, löslich in Äthylalkohol und Eisessig. Von verdünnten Mineralsäuren wird er nicht verändert. Alkalien liefern einen gelbbraunen Niederschlag, der als freie Base aufzufassen ist. Sie enthält Chlor. — Das Filtrat des in Methylalkohol ungelösten Körpers vom Schmelzp. 197° lieferte, mit Äther gefällt, einen Niederschlag, der auf Ton sofort verschmierte; nach dem Trocknen aber wieder spröd wurde (Schmelzp. 155°). Nach weiterem zweimaligen Lösen in Methylalkohol und Fällen mit Äther stieg der Sehmelzpunkt bis 186°. Es ist anzunehmen, daß diese Verbindung identisch ist mit der bei 197° schmelzenden, daß sie aber von ihren Verunreinigungen noch nicht ganz befreit werden konnte.

b) Körper aus β-Naphtylamin.

50 g Pyridin + 5 g Zinkchlorid (Chloraufnahme 10 g Chlor) gaben, mit einer alkoholischen Lösung von 20 g β-Naphtylamin und dann mit Salzsäure versetzt, 20 g getrockneten roten Niederschlag (eine zweite Portion, in welche 15 g Chlor eingeleitet wurden, lieferte 28 g). Dieser rote Niederschlag, der noch zu einem guten Teil aus β-Naphtylamin bestand, schrumpfte bei fortgesetzten Reinigungsversuchen immer mehr zusammen, ohne indeß einheitliche Ver-

bindungen zu erhalten. — Bei einem neuen Ansatz wurde zur Fällung statt Salzsäure Äther benutzt. Auch aus diesem Niederschlag konnte kein charakterisierter Körper gewonnen werden, ebensowenig aus dem Gemisch der freien Basen dieser Fällung, das durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge erzeugt war. Sein ätherisches Filtrat hatte ziemlich starke rote Farbe.

Als von mehreren Versuchen stammende, im ganzen 3 Liter solcher ätherischen Filtrate durch Abdestillieren vom Äther befreit wurden, schieden sich im Fraktionskolben beim Erkalten rote, violett schimmernde Kristalle aus (2 g). Sie wurden abfiltriert und so lange mit Äther gewaschen, bis er farblos ablief. Nach dem Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin waren sie rein.

0,1350 g Substanz gaben 0,4260 g CO_2 und 0,0700 g H_2O.
0,0920 g Substanz gaben 0,3141 g CO_2 und 0,0466 g H_2O.
0,2244 g Substanz gaben bei 23° und 746 mm 12,8 ccm N.
0,2490 g Substanz gaben bei 24° und 745 mm 15,3 ccm N.
0,2494 g Substanz gaben bei 20° und 742 mm 14,2 ccm N.
0,1352 g Substanz verloren bei 106° 0,0002 g H_2O.

Molekulargewichtsbestimmung.

Substanz: 0,1200 g
Naphtalin: 23,55 g
Konstante für Naphtalin: 7000.
Gefrierpunktserniedrigung: 0,78°.

	Berechnet für $C_{35}H_{27}N_3$:		Gefunden:	
	Molekulargewicht 489		456	
C	85,89	85,80	85,66	— %
H	5,52	5,76	5,67	— „
N	8,59	6,32	6,24	6,48 „
H_2O	—		0 %.	

? $C_{10}H_7.NH-CH=CH-C(NH.C_{10}H_7)=CH-CH=N.C_{10}H_7 = C_{35}H_{27}N_3$.

Die Stellung des Naphtylaminrestes in der Kohlenstoffbrücke ist hier willkürlich gewählt. Man könnte sich die Verbindung aus einem zunächst auf der Brücke chlorierten Produkt durch Einwirkung von β-Naphtylamin entstanden denken. Das Molekulargewicht würde annähernd stimmen, C und H recht gut; N steht jedoch nicht im Einklang mit der Formel. — Eine annehmbare Formel läßt sich also unter Zugrundelegung dieser Analysen noch nicht sicher geben.

Der Körper kristallisiert in wohlausgeprägten, stark elektrischen, filzigen dunkelroten Nadeln vom Schmelzp. 245°. Er ist wenig löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther, löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin. Mit Essigsäure wird die freie Base violettrot, mit Mineralsäuren violettschwarz. Das salzsaure Salz wurde erhalten durch Versetzen der freien Base mit alkoholischer Salzsäure.

Das salzsaure Salz ist in Benzol, Alkohol, Äther, Aceton nur zum geringsten Teil, mit rotvioletter Farbe löslich in Ligroin, fast vollständig löslich in Toluol. Es schmilzt scharf bei 235°—236°.

Aus der Form und Lage der Absorptionsstreifen des Körpers aus p-Toluidin (Schmelzp. 198°) und der freien Base aus β-Naphtylamin (Schmelzp. 245°), die vollständig identisch ist mit derjenigen der Zinckeschen Körper, läßt sich schließen, daß auch diese Verbindungen eine ähnliche Konstitution besitzen müssen (s. spektroskopische Untersuchungen Nr. 5 u. Nr. 6, S. 130). Die Form der Absorptionsstreifen ist vollkommen gleich, während die Lage eine durch den Substituenten bedingte geringe Verschiebung aufweist.

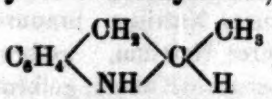
c) Körper aus Dihydro-α-methylindol.

50 Teile Pyridin werden mit 5 Teilen ausgeglühtem Seesand versetzt. Die vorher wasserhelle Flüssigkeit nimmt beim Einleiten von Chlor allmählich eine gelbliche Farbe an, die beim Fortschreiten der Reaktion tiefer wird. Bei Aufnahme von 10 Teilen Chlor findet eine kurz andauernde Reaktion statt; das Ganze nimmt dunkle Farbe an und wird zum Teil fest. Derart chloriertes Pyridin wird mit einer alkoholischen Lösung von 10 Teilen Dihydro-α-methylindol[1]) versetzt. Sofort tritt intensive Rotfärbung ein, die sich bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade nicht mehr verstärkt. Die alkoholische, vom Seesand durch Filtration befreite Lösung wird in verdünnte Salzsäure eingegossen und der ausfallende cochenillerote Niederschlag filtriert und getrocknet. Der Farbstoff ist bis jetzt noch nicht näher untersucht.[2])

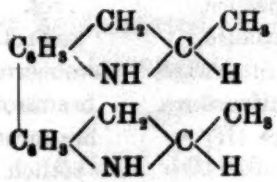
---

[1]) Emil Fischer u. Arheidt, Ann. Chem. 236, 126; 239, 206—215.
[2]) s. a P. A. F. 24785, Kl. 22 c.

Analog dem Dihydro-α-methylindol,



stellten wir uns aus Benzidin ein Tetrahydrodiphenyl-α-dimethylindol dar,



und ließen es auf unser Chlorierungsprodukt, sowie auf Dinitrophenylpyridinchlorid selbst einwirken.

Amine der verschiedensten Art können mit dem chlorierten Pyridin in Reaktion gebracht werden. Nachstehende qualitative Proben mögen illustrieren, welchen Spielraum die Reaktion bietet:

Anilin	orange.
o-Toluidin	rötlichgelb.
m-Toluidin	orangerot.
p-Toluidin	rot.
p-Phenylendiamin	kirschrot.
m-Phenylendiamin	tiefrotbraun.
Sulfanilsäure	tiefrotbraun.
Anthranilsäure	violett.
Benzidin	rot.
Benzidinmonosulfonsäure	rotbraun.
Tolidin	intensivrot.
p-Amidophenol	rot.
α-Naphthylamin	bläulichrot.
β-Naphthylamin	intensiv kirschrot.

1-Naphthylamin-2,6,8-trisulfonsäure . . . . . (feste Ausscheid.)
1-Naphthylamin-4,7-disulfonsäure . . . . . „ „
1-Naphthylamin-7-sulfonsaures Natrium, bordeauxrot . „ „
1-Naphthylamin-3,7-disulfonsaures Natrium, gelbrot . „ „
1-Naphthylamin-3,8-disulfonsäure, rot.
1-Naphthylamin-4,8-disulfonsaures Natrium, rot . . . „ „
1-Naphthylamin-8-sulfonsaures Kalium, himbeerrot . . „ „
1-Naphthylamin-4,6,8-trisulfonsäure, gelbrot . . . . „ „
1-Naphthylamin-3,6-disulfonsäure, gelblich.
1-Naphthylamin-5,7-disulfonsaures Kalium, intensiv rot.
2-Naphthylamin-5-sulfonsaures Natrium, rot.

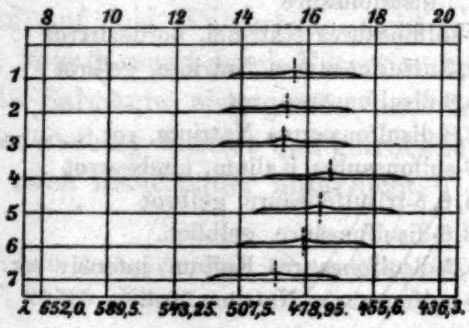
2-Naphthylamin-5-sulfonsaures Natrium,	intensiv rot.	(feste Ausscheidung)
2-Naphthylamin-6-sulfonsaures Natrium,	braunrot.	„ „
2-Naphthylamin-8-sulfonsaures Natrium,	gelbrot.	„ „
2-Naphthylamin.6,8-disulfonsaures Kalium,	gelbrot.	
2-Naphthylamin-3,6-disulfonsäure,	orange.	
2-Naphthylamin-4,8-disulfonsäure,	intensivrot.	„ „
2,8-Amidonaphthol-6-sulfonsäure,	rot.	
2,3-Amidonaphthol-6-sulfonsäure,	gelbrot.	„ „
2,8-Amidonaphthol-3,6-disulfonsäure,	himbeerrot.	
1,8-Amidonaphthol-3,6-disulfonsäure,	braunrot.	
Amidonaphtholdisulfonsäure (H)	braunrot.	
1-Amino-7-Naphthol	rötlich.	„ „
Safranin	helleres Rot.	

Sekundäre Amine waren weniger gut.

Spektroskopische Untersuchungen.

1. Zinckesches salzsaures Dianilid, hergestellt aus Dinitrophenylpyridiniumchlorid und aus Phosphorpentachlorid (S. 119) . . . . . $\lambda = 485{,}60$.
2. Zinckesches salzsaures p-Ditoluidid, hergestellt aus Dinitrophenylpyridinchlorid, Di-o-tolyloxalmonimidchloridpyridinchlorid, Benzanilidimidchloiid, Carbodiphenylimid (S. 114; 116; 119) . . . . . $\lambda = 488{,}12$.
3. β-Naphthylamid (nach Zincke) . . . . . $\lambda = 489{,}38$.
4. Königsches bromwasserstoffsaures Dianilid, hergestellt aus Pyridindibromid (S. 120) . . . . . $\lambda = 471{,}26$.
5. Körper aus chloriertem Pyridin und p-Toluidin, Sehmelzpunkt 198° (S. 125) . . . . . $\lambda = 475{,}10$.
6. Freie β-Naphthylaminbase aus chloriertem Pyridin, Schmelzp. 245° (S. 128) . . . . . $\lambda = 481{,}55$.
7. Zinckesches schwefelsaures p-Ditoluidid, gewonnen aus Dinitrophenylpyridinchlorid und aus Pyridinschwefligsäureester (S. 4) . . . . . $\lambda = 492{,}74$.

Die Messungen wurden in alkoholischer Lösung vorgenommen. Die Untersuchung wird fortgesetzt.



Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. M. und Prof. Dr. Ad. Jolles in Wien.

Über den Zerfall der Zuckerarten in verdünnten alkalischen Lösungen;

von

Adolf Jolles.

Über das Verhalten alkalischer Zuckerlösungen liegen zahlreiche Arbeiten vor.[1]) Fast alle beziehen sich auf Lösungen von bedeutendem Gehalt an Zucker und Alkali.

In der vorliegenden Arbeit wird berichtet über das Verhalten von Dextrose, Lävulose, Galaktose, Invertzucker, Arabinose, Rhamnose, Rohrzucker, Milchzucker und Maltose in fast durchweg 1 prozent. Lösung, die gewöhnlich n/100 und nur in einigen Fällen n/50 bzw. n/200 in Bezug auf Natriumhydroxyd war.

Als ich vor mehreren Jahren meine Untersuchungen begann, hatte ich nur von den Publikationen von Lobry de Bruyn und Van Ekenstein[2]) Kenntnis. Inzwischen habe ich von Veröffentlichungen von Buchner, Meisenheimer und Schade[3]) erfahren und wurde durch eine derselben auf eine frühere Arbeit von Framm[4]) aufmerksam gemacht.

Nur die genannten Publikationen kommen für meine Arbeit in Betracht, und es seien daher die bisher erhaltenen Resultate kurz wiedergegeben.

Lobry de Bruyn und Van Ekenstein zeigten, daß Glucose, Fructose und Mannose unter dem Einflusse kleiner Mengen von Alkali wechselseitig ineinander übergehen und

[1]) Vgl. E. v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten (Braunschweig 1904), S. 328, 713 u. 835.

[2]) Rec. Chim. 14, 156 u. 203; 16, 262; Ber. 28, 3078; Zeitschrift des Vereines der deutschen Zuckerindustrie 45, 949 u. 1090; 47, 1026.

[3]) Buchner u. Meisenheimer, Ber. 38, 623; Schade, Ztschr. f. physik. Chem. 57, 1—46 (1906); Buchner, Meisenheimer u. Schade, Ber. 39, 4217; Meisenheimer, Ber. 41, 1009.

[4]) Framm, Pflügers Archiv f. Physiologie 64, 587 (1896).

daß dadurch die beobachtete Abnahme der Drehung des genannten Zuckers in alkalischer Lösung zu erklären sei.

Framm beobachtete beim Durchlüften alkalischer 1 prozent. Lösungen von Dextrose, Lävulose und Galaktose, in denen die Konzentration des Natrium- bzw. Kaliumhydroxyds ca. 5—8% betrug, bei Zimmertemperatur nur das Auftreten von Aldehyd und Ameisensäure, während er unter teilweisem Luftabschluß auch Milchsäure fand.

Buchner, Meisenheimer und Schade erhielten in 2 prozent. Fructoselösung, in der 2% Natriumhydroxyd vorhanden waren, große Mengen von Ameisensäure neben Glykolsäure und einem Gemisch von Polyoxysäuren. Wurden aber 2 prozent. Lösungen von Glucose bzw. Fructose in normaler Natronlauge wochen- bis monatelang unter möglichstem Luftabschluß stehen gelassen, so entstand zu 50—60% des Zuckers Milchsäure, zu 30—50% ein Gemisch von Polyoxysäuren, nur 0,5—2% Ameisensäure und aus 1% Zucker wahrscheinlich äquivalente Mengen von Kohlendioxyd und Alkohol.

Meine Untersuchungen unterscheiden sich von den obigen durch die minimale Alkalinität — die Konzentration des Natriumhydroxyd betrug bei meinen Versuchen nur $^1/_{50}$ der niedrigsten von den genannten Forschern gewählten Konzentration des Alkali — und durch die Versuchstemperatur, sowie dadurch, daß ich den Abfall der Drehung und parallel damit die Bildung von Säuren messend verfolgte. Außerdem habe ich nicht nur mit Glucose, Fructose und Galaktose, sondern auch mit Pentosen und Disacchariden Versuche ausgeführt.

Alle erwähnten Zuckerarten, außer Rohrzucker, zeigen in n/100 alkalischer Lösung bei 37° innerhalb 24 Stunden eine bedeutende Abnahme ihres optischen Drehungsvermögens. Die Drehung der Dextrose fällt in 1—2 prozent. Lösung (n/100 in bezug auf NaOH) innerhalb 24 Stunden sogar auf 0°. Merkwürdigerweise nimmt die Polarisation nur bis zu einem bestimmten Werte ab und bleibt dann praktisch konstant. Vielleicht erfolgt dann eine Annäherung an den 0-Punkt mit außerordentlich geringer Geschwindigkeit.

Ein sonderbares Verhalten zeigt die Rhamnose, indem ihre Drehung anfangs bis zu einem Maximum steigt und sich

dann sehr langsam dem Nullpunkte nähert. Was die Abhängigkeit des Drehungsabfalls von der Konzentration des Zuckers und des Alkalis anlangt, so ist zu bemerken, daß die Konzentration des Zuckers z. B. bei Dextrose keinen so großen Einfluß ausübt, als zu erwarten wäre, und daß z. B. bei Galaktose die Geschwindigkeit der Abnahme in n/50 Lauge fast ebenso groß ist, wie in n/100 alkalischer Lösung.

Alle untersuchten Kohlehydrate liefern Säuren in alkalischer Lösung bei 37°, Saccharose allerdings nur in sehr geringem Maße. Diese Säurebildung bleibt im Gegensatze zum Drehungsabfall in alkalischer Lösung niemals stehen, verlangsamt sich aber bei Eintritt neutraler, bzw. saurer Reaktion ganz bedeutend. Nach stets erneutem Zusatz von Alkali schreitet sie bei entsprechend langer Versuchsdauer bis fast zur vollständigen Zerstörung des Zuckers fort.

In einer n/100 salzsauren Lösung tritt aber weder eine Abnahme der Polarisation, noch eine Bildung von Säuren ein. Die Säurebildung wird durch Zusatz von Oxydationsmitteln beschleunigt, durch Luftabschluß verzögert. Daraus folgt, daß in rein alkalischer Lösung Oxydation durch den Luftsauerstoff erfolgt. Im Gegensatze hierzu wird der Drehungsabfall durch Oxydation deutlich verlangsamt. Saccharose zeigt bei Gegenwart von Oxydationsmitteln sowohl Abnahme der Drehung, als auch starke Produktion von Säuren, wie die anderen untersuchten Zuckerarten.

Da Meisenheimer die Ansicht äußerte, das Auftreten von Ameisensäure wäre vielleicht auf die intermediäre Bildung von Formaldehyd zurückzuführen, so untersuchte ich die Einwirkung von Formaldehyd auf alkalische Dextroselösung. Die beobachtete Abnahme der Drehung erwies sich annähernd proportional der Konzentration der Dextrose, aber in ziemlich weiten Grenzen fast unabhängig von der Konzentration des Alkalis und des Formaldehyds.

Aus den zahlreichen Versuchen ergibt sich, daß die quantitative Bestimmung einer Zuckerart in alkalischer Lösung auch bei minimaler Alkalinität sogar innerhalb weniger Stunden unzulässig ist; die Methode nach Allihn erwies sich dagegen innerhalb 24 Stunden als vollkommen zuverlässig.

Die Experimente, welche das Material zur Untersuchung der Oxydationsprodukte lieferten, wurden aus praktischen Gründen fast nur unter Zusatz von Oxydationsmitteln durchgeführt und vor Abschluß des Prozesses abgebrochen.

Hierbei wurde bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd, bzw. Silberoxyd nur Ameisensäure in erheblicher Menge gefunden, daneben bei Rohrzucker, Arabinose und Maltose eine Säure, deren Calciumsatz die Tollensche Reaktion auf Glykuronsäure und die Bialsche Pentosenreaktion gab.

Ihre Identifizierung bleibt einer späteren Untersuchung vorbehalten. In einigen Fällen konnte man ferner geringe Bildung von Aldehyd konstatieren.

Eine 3prozent. n/100 alkalische Dextroselösung, die nur dem Einflusse des Luftsauerstoffes ausgesetzt war, enthielt nach Abschluß des Versuches neben Ameisensäure auch Milchsäure in größerer Quantität, daneben Essigsäure und sehr wenig Äthylalkohol.

Ein Auftreten von Polyoxysäuren in bedeutender Menge konnte nicht festgestellt werden.

Experimenteller Teil.

Es wurden durchwegs Präparate von C. A. F. Kahlbaum (Berlin) verwendet. — Die meist 1prozent. und n/100 alkalische Lösung wurde in einem wohl verschlossenen Gefäße, Flasche oder Kolben, in einem Trockenkasten mit Thermoregulator annähernd konstant auf 37° erwärmt. Zur Probeentnahme wurden in bestimmten Zeitabständen möglichst rasch ca. 50 ccm-Lösung in ein Becherglas abgegossen und durch Einstellen in kaltes Wasser auf 15° abgekühlt. Ein Teil diente zur Untersuchung im Polarisationsapparat, der Rest zur Titration. Als Indicator kam nur in einigen Fällen Methylorange und gegen Schluß der Titration Phenolphthalein, meist aber Methylrot zur Verwendung.

Dextrose.

Ca. 1 prozent. n/100 alkalische Lösung.

Zeit	Drehung	Zur Titration von 100 ccm Lösung wurden verbraucht:
Anfangs	3,0°	99,75 ccm n/100 HCl
nach 1 Stunde	2,9°	99,00 „ „
nach 3 Stunden	2,1°	96,00 „ „
„ 5 „	1,2°	91,50 „ „
„ 7 „	0,7°	88,50 „ „
„ 24 „	0°	3,85 ccm n/100 NaOH
„ 26 „	0°	4,00 „ „
„ 30 „	0°	4,60 „ „
„ 72 „	0°	5,00 „ „

Vergleichender Versuch mit Dextrose in n/100 alkalischer und salzsaurer Lösung.

Zeit	Drehung in alkal. Lösung	Drehung in saurer Lösung	Zur Titration von 100 ccm Lösung wurden verbraucht: in alkalischer Lösg.	in saurer Lösung
Anfangs	3,0°	3,1°	99,75 ccm n/100 HCl	99,25 ccm n/100 NaOH
nach 1 Stunde	2,9°	3,1°	99,00 „ „	99,50 „ „
nach 3 Stdn.	2,1°	3,0°	96,00 „ „	98,50 „ „
„ 5 „	1,2°	3,1°	91,50 „ „	99,00 „ „
„ 7 „	0,7°	3,1°	83,50 „ „	99,15 „ „
„ 24 „	0°	3,1°	3,85 ccm n/100 NaOH	99,00 „ „
„ 26 „	0°	3,0°	4,00 „ „	99,75 „ „
„ 30 „	0°	3,1°	4,60 „ „	99,50 „ „
„ 72 „	0°	3,0°	5,00 „ „	98,65 „ „

Ca. 2 prozent. n/100 alkalische Dextroselösung.
Indicator: Methylorange und Phenolphthalein.

Zeit	Drehung	Zur Titration von 100 ccm Lösung wurden verbraucht:
Anfangs	6,0°	100,25 ccm n/100 HCl
nach 1 Stunde	5,9°	98,25 „ „
nach 3 Stunden	5,1°	80,00 „ „
„ 6 „	2,4°	74,00 „ „
„ 24 „	0°	2,15 ccm n/100 NaOH
„ 29 „	0°	2,50 „ „
„ 48 „	0°	3,10 „ „

Saccharose.

Ca. 1prozent. n/100 alkalische Lösung.
Indicator: Methylorange und Phenolphthalein.

Zeit	Drehung	Zur Titration von 100 ccm Lösung wurden verbraucht:
Anfangs	3,9°	84,50 ccm n/100 HCl
nach 1 Stunde	3,9°	84,00 „ „
nach 3 Stunden	3,9°	77,00 „ „
„ 5 „	3,9°	75,50 „ „
„ 7 „	3,9°	74,00 „ „
„ 24 „	3,9°	66,10 „ „
„ 30 „	3,9°	58,75 „ „
„ 48 „	3,9°	47,65 „ „
„ 168 „	3,9°	21,00 „ „
„ 336 „	3,9°	4,00 „ „

Dauerversuch A.

Ca. 2prozent. Saccharoselösung, n/50 alkalisch.
Indicator: Methylrot.

Begonnen: 5./XII. 1908. Drehung: 7,5°. Titration: pro 100 ccm Lösung 96,5 ccm n/100 HCl.

Beendet: 5./IV. 1909. Drehung: 7,5°. Titration: pro 100 ccm Lösung 82,3 ccm n/100 HCl.

Dauerversuch B.

1prozent. Saccharoselösung, n/100 alkalisch. Indicator: Methylrot.

Begonnen: 12./XII. 1908. Drehung: 3,9°. Titration: pro 100 ccm Lösung 98,75 ccm n/100 HCl.

am 27./I. 1909. Drehung: 3,9°. Titration: pro 100 ccm Lösung 78,50 ccm n/100 HCl.

am 22./III. 1909. Drehung: 3,9°. Titration: pro 100 ccm Lösung 77,75 ccm n/100 HCl.

Beendet: 7./IV. 1909. Drehung: 3,9°. Titration: pro 100 ccm Lösung 63,50 ccm n/100 HCl.

Lävulose.

Ca. 1prozent., n/100 alkalische Lösung. Indicator: Methylrot.

Zeit	Drehung	Zur Titration von 100 ccm Lösung wurden verbraucht:
Anfangs	−5,35°	98,50 ccm n/100 HCl
nach 1 Stunde	−5,35°	95,25 „ „
nach 3 Stunden	−4,1°	85,25 „ „
„ 5 „	−2,4°	64,25 „ „
„ 7 „	−1,35°	45,00 „ „

Zeit	Drehung	Zur Titration von 100 ccm Lösung wurden verbraucht:
nach 24 Stunden	−1,0°	13,75 ccm n/100 HCl
„ 30 „	−0,85°	11,50 „ „
„ 48 „	−0,6°	10,00 „ „
„ 72 „	−0,6°	7,00 „ „
„ 96 „	−0,6°	7,00 „ „

Invertzucker.

Honigartiges gelbes Produkt, dessen Drehung ca. 50 % des reinen Invertzuckers (1 % : 1,1°) beträgt.

Ca. 1 prozent. alkalische Lösung. Indicator: Methylrot.

Zeit	Drehung	Zur Titration von 100 ccm Lösung wurden verbraucht:
Anfangs	−0,9°	97,75 ccm n/100 HCl
nach 1 Stunde	−0,85°	97,50 „ „
nach 3 Stunden	−0,65°	90,00 „ „
„ 5 „	−0,6°	84,25 „ „
„ 7 „	−0,55°	78,50 „ „
„ 24 „	−0,5°	30,00 „ „

Maltose.

Ca. 1 prozent., n/100 alkalische Lösung. Indicator: Methylrot.

Zeit	Drehung	Zur Titration von 100 ccm Lösung wurden verbraucht:
Anfangs	8,15°	98,5 ccm n/100 HCl
nach 3 Stunden	8,1°	97,75 „ „
„ 5 „	7,7°	94,50 „ „
„ 7 „	6,9°	82,50 „ „
„ 24 „	5,4°	15,25 „ „

Galaktose.

Ca. 1 prozent., n/100 alkalische Lösung. Indicator: Methylrot.

Zeit	Drehung	Zur Titration von 100 ccm Lösung wurden verbraucht:
Anfangs	4,6°	97,50 ccm n/100 HCl
nach 1 Stunde	4,3°	96,25 „ „
nach 3 Stunden	4,0°	91,25 „ „
„ 5 „	3,4°	82,00 „ „
„ 7 „	3,2°	76,25 „ „
„ 24 „	2,25°	14,25 „ „
„ 30 „	2,2°	12,25 „ „
„ 48 „	2,2°	9,50 „ „
„ 96 „	2,2°	5,00 „ „

Der Rest der Lösung wurde wieder alkalisch gemacht.

Zeit	Drehung	Zur Titration von 100 ccm Lösung wurden verbraucht:
Anfangs	1,8°	81,0 ccm n/100 HCl
nach 24 Stunden	1,8°	19,75 „ „
„ 168 „	1,8°	2,75 „ „

Ca. 1 prozent., n/50 alkalische Galaktoselösung. Indicator: Methylrot.

Zeit	Drehung	Zur Titration von 100 ccm Lösung wurden verbraucht:
Anfangs	4,55°	195,50 ccm n/100HCl
nach 1 Stunde	4,4°	193,25 „ „
nach 3 Stunden	4,15°	187,50 „ „
„ 5 „	3,4°	182,50 „ „
„ 7 „	3,05°	177,25 „ „
„ 24 „	2,6°	132,25 „ „
„ 30 „	2,4°	115,00 „ „
„ 72 „	2,35°	17,35 „ „
„ 112 „	2,3°	11,75 „ „

Milchzucker.

Ca. 1 prozent., n/100 alkalische Lösung. Indicator: Methylrot.

Zeit	Drehung	Zur Titration von 100 ccm Lösung wurden verbraucht:
Anfangs	3,0°	97,5 ccm n/100 HCl
nach 1 Stunde	3,0°	97,0 „ „
nach 3 Stunden	2,85°	95,5 „ „
„ 5 „	2,55°	87,0 „ „
„ 7 „	1,9°	78,5 „ „
24 „	1,8°	16,0 „ „
„ 168 „	1,8°	10,5 „ „

Arabinose.

Ca. 1 prozent., n/100 alkalische Lösung. Indicator: Methylrot.

Zeit	Drehung	Zur Titration von 100 ccm Lösung wurden verbraucht:
Anfangs	6,0°	108,5 ccm n/100 HCl
nach 3 Stunden	5,4°	76,5 „ „
„ 5 „	4,5°	50,0 „ „
„ 7 „	4,4°	22,25 „ „
„ 24 „	4,3°	5,50 „ „
„ 168 „	4,3°	3,25 „ n/100 NaOH

Rhamnose.

Ca. 1 prozent., n/100 alkalische Lösung. Indicator: Methylrot.

Zeit	Drehung	Zur Titration von 100 ccm Lösung wurden verbraucht:
Anfangs	+0,4°	98,75 ccm n/100 HCl
nach 1 Stunde	+0,7°	98,25 „ „
nach 3 Stunden	+0,7°	97,50 „ „
„ 5 „	+0,75°	94,00 „ „
„ 7 „	+0,8°	90,50 „ „
„ 24 „	+0,4°	62,75 „ „
„ 192 „	+0,2°	8,75 „ „

Drehungsabfall und Säurebildung bei Gegenwart von Oxydantien.

Es wurde stets in gleicher Weise verfahren.

Mit Dextrose wurde der Versuch z. B. folgendermaßen durchgeführt.

5 g Dextrose wurden in Wasser gelöst, 250 ccm 12 prozent. Wasserstoffsuperoxyd und 50 ccm n/10 Natronlauge zugefügt und schließlich mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt, so daß die resultierende Lösung n/100 in Bezug auf NaOH war und 1 % Dextrose und 0,6 % (Volumprozente) H_2O_2 enthielt.

Zeit	Drehung	Zur Titration von 100 ccm Lösung wurden verbraucht:
Anfangs	4,6° zu hoch wegen Birotation	113,5 ccm n/100 HCl
nach 1 Stunde	3,3°	113,0 „ „
nach 3 Stunden	3,2°	102,75 „ „
„ 5 „	3,15°	62,5 „ „
„ 7 „	3,1°	23,0 „ „
„ 24 „	2,95°	101,75 „ n/100 NaOH
„ 72 „	2,90°	210,5 „ „

Die Produkte der Oxydation.

Um das Material zur Untersuchung der Oxydationsprodukte leichter zugänglich zu machen, wurden die meisten Oxydationsversuche mit Wasserstoffsuperoxyd ausgeführt.

Der meist 1 prozent. und n/100 alkalischen Lösung wurde eine bestimmte Quantität Wasserstoffsuperoyyd gleich anfangs zugesetzt und dann täglich je 5 bzw. 10 ccm H_2O_2; außerdem wurde die Lösung bei Eintritt saurer Reaktion durch tropfenweisen Zusatz einer konzentrierten Lauge wieder alkalisch gemacht.

Nach Abschluß des Versuches wurde das überschüssige

Wasserstoffsuperoxyd mit Silberoxyd zerstört, das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen verdünnt, polarisiert und titriert.

Es folgte eine Destillation unter Atmosphärendruck bzw. vermindertem Druck und hierbei wurden die niedrigsten Fraktionen in stark gekühlten Vorlagen aufgefangen. Sie wurden auf Aldehyd mit sorgfältig hergestellter fuchsin-schwefliger Säure, auf Aceton nach Penzoldt mit o-Nitrobenzaldehyd, und nach Legal und le Nobel mit Nitroprussidnatrium geprüft. Etwa entstandener Alkohol wurde durch die Jodoformreaktion und durch Benzoylierung nachgewiesen. Ich trieb hierauf nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure bzw. Salzsäure die flüchtigen Säuren mit Wasserdampf über, identifizierte die Ameisensäure durch ihr Verhalten gegen Silber- und Sublimatlösung und zerstörte sie vor der Prüfung auf Essigsäure durch Kochen mit Chromsäuregemisch am Rückflußkühler.

Zum eventuellen Nachweis von Buttersäure wurde die mit Barythydrat neutralisierte Lösung eingedampft uad der im Vakuum getrocknete Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen.[1]) Die quantitative Bestimmung der Ameisensäure erfolgte nach der Methode von Lieben (mit Quecksilberchlorid) mit der Modifikation von Meisenheimer[2]) (Zusatz von Natriumnitrit).

Die von den flüchtigen Säuren befreite wäßrige Lösung wurde unter vermindertem Druck konzentriert und wiederholt ausgeäthert, der Extrakt einerseits mit Eisenchlorid auf Acetessigsäure und mittels der Reaktion von Tollens (Naphthoresorcin und Salzsäure) der Bialschen Pentosenreaktion auf Glykuronsäure geprüft, andererseits eingedampft und die wäßrige Lösung des Rückstandes auf Glykolsäure und Milchsäure untersucht. Die quantitative Bestimmung der letzteren erfolgte in Form des basischen Bleisalzes.[3]) Die ausgeätherte wäßrige Lösung wurde auf Oxalsäure und Bernsteinsäure geprüft und vorläufig nicht weiter untersucht.

Im übrigen sei auf die ausführliche Darstellung verwiesen, die in der „Zeitschrift für Biochemie“ erscheinen wird.

---

[1]) 1000 Teile absolnten Alkohols lösen bei 30° { 0,055 g Bariumformiat, 0,285 g Bariumacetat, 11,717 g Bariumbutyrat.

[2]) Buchner, Meisenheimer u. Schade, Ber. **39**, 4226.

[3]) Palm, Ber. **22**, 223 u. **26**, 34.

Jahresbericht der internationalen Atomgewichtskommission 1911.

Im Herbst 1909 votierte der Vorstand der Londoner chemischen Gesellschaft einstimmig dafür, den Jahresbericht der Atomgewichtskommission im September oder Oktober anstatt wie bisher im Januar herauszugeben. Die chemische Gesellschaft von Frankreich schloß sich diesem Votum an, und in Amerika ist die Meinung gleichfalls für die vorgeschlagene Änderung günstig gewesen. Daher ist die Änderung hiermit ausgeführt worden.[1])

Die für das neue Verfahren beigebrachten Gründe sind sehr einfach. Zunächst beginnt das Schuljahr, wenigstens in den meisten Erziehungsanstalten, im Herbst. Es ist wünschenswert, daß alsdann die Lehrer die neueste Atomgewichtstabelle zu ihrer Verfügung haben, damit Änderungen nach Beginn des Schuljahres vermieden werden. Zweitens sind die Verleger der Lehrbücher gewohnt, ihre neuen Sachen im Herbst herauszugeben, und wünschen oft rechtzeitige Benachrichtigung über die zu erwartenden Änderungen. Die vorgeschlagene Änderung in dem Termin der Ausgabe der Tabelle ist daher eine Hilfe für Lehrer, Studierende und Verleger und bringt niemand Nachteile. Die unmittelbare Nützlichkeit der Tabellen wird erhöht, und dieses Ziel zu erreichen, sollte der Hauptzweck des Komitees sein.

Seit dem Erscheinen des Berichts für 1910 ist eine Anzahl wichtiger Veröffentlichungen über Atomgewichte erschienen. Die erhaltenen Ergebnisse sind kurz die folgenden.

Chlor. Dichte, Volumenzusammensetzung und Kompressibilität von Chlorwasserstoff sind von Gray und Burt[2]) mit großer Sorgfalt gemessen worden. Aus der Dichte und der Volumenzusammensetzung folgt $Cl = 35{,}459$, wenn $H = 1{,}00762$ gesetzt wird. Aus der Dichte und der Kompressibilität folgt $Cl = 35{,}461$. Das Mittel, 35,460, ist identisch mit dem Wert, der in den Tabellen der letzten Jahre enthalten war.

---

[1]) Um der geschichtlichen Genauigkeit willen bemerke ich hier, daß ich gegen diesen Vorschlag (der mir seinerzeit als ein Vorschlag von Sir T. E. Thorpe mitgeteilt wurde) gestimmt habe. Mein Widerspruch wurde damit begründet, daß für die Zukunft die Ermittelung, welche Atomgewichte in einer älteren Abhandlung gebraucht worden sind, durch die Abweichung des „Atomgewichtsjahres" vom bürgerlichen erschwert werden würde. Daß die Angelegenheit dem Votum der chemischen Gesellschaften in London und Paris unterbreitet werden sollte und wurde, ist mir erst aus dem vorliegenden Bericht bekannt geworden. W. Ostwald.

[2]) Journ. Chem. Soc. 95, 1638.

Die Dichte des Chlorwasserstoffs ist von Scheuer[1]) untersucht worden, welcher Messungen unter verschiedenen Umständen ausgeführt hat. Sein Schlußergebnis aus seiner eigenen Arbeit und der von Gray und Burt ist Cl = 35,466.

Lithium. In ihrer wichtigen Arbeit über das Atomgewicht des Lithiums maßen Richards und Willard[2]) drei unabhängige Verhältnisse, nämlich Silber zu Lithiumchlorid, Silberchlorid zu Lithiumchlorid und Lithiumperchlorid zu Lithiumchlorid. Aus diesen Verhältnissen konnten unabhängig von allen anderen Messungen die drei folgenden Atomgewichte abgeleitet werden:

$$\begin{aligned} Li &= 6{,}939 \\ Cl &= 35{,}454 \\ Ag &= 107{,}871. \end{aligned}$$

Der Wert für Silber weicht von dem bisher angenommenen, 107,88, um etwa $^1/_{12000}$ ab, was wahrscheinlich weniger ist als die gegenwärtige Unsicherheit. Der für Chlor weicht stärker ab, nämlich um $^1/_{6000}$. Die neuen Zahlen dürfen sicherlich die größte Bedeutung beanspruchen; angesichts aber der ausgezeichneten Arbeiten anderer Forscher wäre es unvorsichtig, die Tabelle allzu schnell zu ändern. Für Lithium indessen ist der neue Wert 6,94 an Stelle des früheren 7,00 anzunehmen.

Strontium. In ihren Bestimmungen über das Atomgewicht des Strontiums maßen Thorpe und Francis sechs Verhältnisse mit den folgenden Ergebnissen:

$2Ag : SrBr_2$	Sr = 87,645
$2AgBr : SrBr_2$	87,653
$2Ag : SrCl_2$	87,642
$2AgCl : SrCl_2$	87,645
$SrBr_2 : SrSO_4$	87,629
$SrCl_2 : SrSO_4$	87,661
Mittel:	87,646

Die Autoren nehmen Sr = 87,65 an. Richards hat 87,62. In der Tabelle ist ein Zwischenwert 87,63 angenommen worden.

Phosphor. Baxter und Jones[3]) haben diesen Wert neu bestimmt. Aus dem Verhältnis zwischen Silber und Silbertriphosphat finden sie P = 31,043, für Ag = 107,88. Die abgerundete Zahl 31,04 ist angenommen.

Vanadium. Prantl und Bleyer[4]) finden aus dem Verhältnis zwischen Vanadylchlorid und Silberchlorid in zwei Versuchsreihen Vd = 50,563 und 51,133. Eine spätere Abhandlung[5]) ergibt gleichfalls aus der Analyse des Vanadyltrichlorids V = 51,061. Reduktionen von V_2O_5 zu V_2O_3 ergaben V = 51,374,

[1]) Z. f. physik. Chem. 68, 575 (1910).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 4.
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 298.
[4]) Z. f. anorg. Chem. 65, 152. [5]) Das. 67, 257.

doch betrachten sie das letztere Verfahren als unsicher. Provisorisch kann V = 51,06 angenommen werden.

Tellur. Marckwald und Foizik[1]) folgern auf Grund eines ziemlich verwickelten Verfahrens, das auf der Oxydation des Tellurdioxyds durch Kaliumpermanganat beruht, Te = 127,61. Dies stimmt mit mehreren der neueren Bestimmungen dieser Konstante überein; das Verfahren scheint indessen nicht exakt genug, um eine Änderung der Tabelle zu rechtfertigen.

Rhodium. Zwei Dissertationen über das Atomgewicht des Rhodiums stammen aus Gutbiers Laboratorium in Erlangen. Renz reduzierte Rhodiumpentaminbromid in Wasserstoff und fand Rh = 102,92. H. Dittmar[2]) fand bei analoger Reduktion des Chlorids Rh = 102,93.

Platin. Die sehr sorgfältige Arbeit von Archibald[3]) über das Atomgewicht des Platins beruht auf Analysen der Chlor- und Bromplatinate des Kaliums und Ammoniums. Insgesamt wurden 28 Verhältnisse gemessen, aus denen Werte zwischen 195,19 und 195,25 für Pt folgen. Das arithmetische Mittel ist Pt = 195,22. Archibald benutzt in seiner endgültigen Diskussion nur 12 Verhältnisse, aus denen der Mittelwert Pt = 195,23 folgt. In die Tabelle ist die Zahl 195,2 aufgenommen worden.

Die inerten Gase. Watson[4]) hat die Dichten und Molekulargewichte von Helium und Neon neu bestimmt. Als Atomgewichte ergeben sich He = 3,994 und Ne = 20,200. In einer anderen Abhandlung[5]) wendet er die kritischen Konstanten von Krypton und Neon auf die von Moore bestimmten Dichten an und findet Kr = 82,92 und Xe = 130,22. Ferner haben Fischer und Hahnel[6]) neue Bestimmungen der Dichte des Argons veröffentlicht. Ihr Mittelwert, bezogen auf O = 16, ist 19,945; die Zahl ist merklich höher, als die von Ramsay und Travers und entspricht einem Atomgewicht von A = 39,89.

Es sei ferner bemerkt, daß eine dritte durchgesehene Ausgabe von Clarkes „Recalculation of the Atomic Weights" neuerlich von der Smithsonian Institution herausgegeben worden ist.

Die Jahrestabelle der Atomgewichte ist nachstehend gegeben; sie enthält nur wenige Änderungen gegenüber der vom vorigen Jahr.

Clarke. Thorpe. Ostwald. Urbain.

---

[1]) Ber. 43, 1710. Vgl. Browning u. Flint, Journ. Amer. Chem. Soc. [4] 28, 347, wo Hinweise auf die möglicherweise komplexe Beschaffenheit des Tellurs enthalten sind.
[2]) Sitzungsber. d. phys.-med. Soz., Erlangen 40, 184.
[3]) Proc. Roy. Soc., Edinburgh 29, 721.
[4]) Journ. Chem. Soc. 97, 810. [5]) Das. 97, 833.
[6]) Ber. 43, 1433.

Internationale Atomgewichte.

1911.

Ag	Silber	107,88	N	Stickstoff	14,01
Al	Aluminium	27,1	Na	Natrium	23,00
Ar	Argon	39,88	Nb	Niobium	93,5
As	Arsen	74,96	Nd	Neodymium	144,3
Au	Gold	197,2	Ne	Neon	20,2
B	Bor	11,0	Ni	Nickel	58,68
Ba	Barium	137,37	O	Sauerstoff	16,00
Be	Beryllium	9,1	Os	Osmium	190,9
Bi	Wismut	208,0	P	Phosphor	31,04
Br	Brom	79,92	Pb	Blei	207,10
C	Kohlenstoff	12,00	Pd	Palladium	106,7
Ca	Calcium	40,09	Pr	Praseodym	140,6
Cd	Cadmium	112,40	Pt	Platin	195,2
Ce	Cerium	140,25	Ra	Radium	226,4
Cl	Chlor	35,46	Rb	Rubidium	85,45
Co	Kobalt	58,97	Rh	Rhodium	102,9
Cr	Chrom	52,0	Ru	Ruthenium	101,7
Cs	Caesium	132,81	S	Schwefel	32,07
Cu	Kupfer	63,57	Sb	Antimon	120,2
Dy	Dysprosium	162,5	Sc	Scandium	44,1
Er	Erbium	167,4	Se	Selen	79,2
Eu	Europium	152,0	Si	Silicium	28,3
F	Fluor	19,0	Sm	Samarium	150,4
Fe	Eisen	55,85	Sn	Zinn	119,0
Ga	Gallium	69,9	Sr	Strontium	87,63
Gd	Gadolinium	157,3	Ta	Tantal	181,0
Ge	Germanium	72,5	Tb	Terbium	159,2
H	Wasserstoff	1,008	Te	Tellur	127,5
He	Helium	3,99	Th	Thor	232,4
Hg	Quecksilber	200,0	Ti	Titan	48,1
In	Indium	114,8	Tl	Thallium	204,0
Ir	Iridium	193,1	Tu	Thulium	168,5
J	Jod	126,92	U	Uran	238,5
K	Kalium	39,10	V	Vanadium	51,06
Kr	Krypton	82,9	W	Wolfram	184,0
La	Lanthan	139,0	X	Xenon	130,2
Li	Lithium	6,94	Y	Yttrium	89,0
Lu	Lutetium	174,0	Yb	Ytterbium	172,0
Mg	Magnesium	24,32	Zn	Zink	65,37
Mn	Mangan	54,93	Zr	Zirkonium	90,6
Mo	Molybdän	96,0			

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Zur Kenntnis des Tellurs;

von

A. Gutbier und **F. Flury.**

Gemeinschaftlich mit mehreren jüngeren Fachgenossen hat der eine von uns in den letzten Jahren systematische Untersuchungen über die Halogenosalze der Platinmetalle ausgeführt. Da er zu diesen Arbeiten, die gleichzeitig als Vorversuche für die Neubestimmung der Atomgewichte der Platinmetalle dienen, durch seine Studien über Tellur[1]) angeregt wurde, lag nichts näher, als bei erster Gelegenheit auch die Halogenosalze des Tellurs in gleicher Weise systematisch zu untersuchen.

Auf unsere Veranlassung hat sich Herr H. Micheler des ersten Teils dieser Aufgabe unterzogen. Wir wollen hier ganz kurz[2]) über die von ihm erhaltenen Resultate berichten.

Von den im Laufe dieser Untersuchung dargestellten Hexahalogenotellureaten der Alkalien und aliphatischen Ammoniumverbindungen sind bereits verschiedene, teils auf dem von uns eingeschlagenen Wege, teils nach anderen, wohl etwas umständlicheren Verfahren gewonnen worden. Systematische Untersuchungen sind aber bisher nur auf dem Gebiete der Alkalihexahalogenotellureate mit Ausnahme der Ammoniumsalze von H. L. Wheeler[3]) ausgeführt worden. Wir stellen die älteren Forschungsergebnisse im experimentellen Teile mit denen von H. Micheler zusammen.

Im großen und ganzen konnten die Resultate der früheren Untersuchungen auf diesem Gebiete bestätigt werden.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 75, 99 (1907).

[2]) Betr. aller Einzelheiten wird auf die demnächst erscheinende Dissertation von H. Micheler verwiesen.

[3]) Z. anorg. Chem. 3, 428 (1893).

Nicht erhalten wurden die von Rammelsberg[1]) beschriebenen Verbindungen $8NH_4Cl, 3TeCl_4$ und $8KCl, 3TeCl_4$. Es ist nicht zweifelhaft, daß die von Rammelsberg analysierten Produkte mit Ammonium- bzw. Kaliumchlorid verunreinigte Hexachlorosalze waren.[2])

Ebensowenig konnte das wasserhaltige Kaliumhexabromotellureat gewonnen werden, das nach v. Hauer[3]) mit 3, nach H. L. Wheeler[4]) mit 2 Mol. Wasser krystallisiert. Der letztgenannte Forscher hat gefunden, daß man beim Umkrystallisieren der Rohprodukte aus Wasser oder verdünnter Bromwasserstoffsäure willkürlich das wasserhaltige[5]) oder wasserfreie[6]) Bromosalz erzeugen kann: falls die Lösung in der Hitze gesättigt und dann abgekühlt wird, entsteht die wasserfreie Verbindung; läßt man jedoch bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so erhält man das wasserhaltige Salz.

H. Micheler hat diese Versuche mehrfach wiederholt, ohne das Krystallwasser enthaltende Salz erhalten zu können. Dies ging auch schon daraus hervor, daß alle seine Präparate an der Luft beständig waren und niemals die Verwitterungserscheinungen zeigten, die nach H. L. Wheeler für das wasserhaltige Bromosalz charakteristisch sind.

Die Bereitung der Halogenosalze erfolgte allgemein so, daß man eine halogenwasserstoffsaure Lösung von reinem Tellurdioxyd — in dieser sind bekanntlich die Verbindungen H_2TeCl_6 bzw. H_2TeBr_6 enthalten — von bekanntem Gehalte mit ebenfalls dem Gehalte nach bekannten Lösungen der Alkalihalogenide oder der aliphatischen Ammoniumhalogenide bei gewöhnlicher Temperatur vereinigte. Es gelingt, bei geeignet gewählter Konzentration der Flüssigkeiten, meist leicht, direkt oder schon nach kurzer Zeit krystallinische Niederschläge zu erhalten; nur in einigen wenigen Fällen mußten die ver-

---

[1]) Ber. Berl. Akad. 1875, 386; 1879, 387; Gmelin-Friedheim, Bd. III, 2, 903 u. 917.

[2]) Näheres siehe im experimentellen Teile.

[3]) Dies. Journ. 73, 98 (1858).

[4]) A. a. O.

[5]) S. a. Berzelius, Pogg. Ann. 32, 577 (1834); W. Muthmann u. J. Schäfer, Ber. 26, 1008 (1893).

[6]) S. a. Wills, Ann. Chem. 202, 242 (1880).

mischten Lösungen noch etwas eingeengt werden, ehe eine reichliche Abscheidung erfolgte.

Daß zur Bildung derartiger Anlagerungsverbindungen ein Überschuß des Wasserstofftellurhalogenids notwendig ist, haben ausdrücklich bereits H. L. Wheeler[1]) sowie W. Muthmann und A. Schmidt[2]) betont. Im allgemeinen genügt es, $^1/_2$ bis $^3/_4$ mehr, als die berechnete Menge anzuwenden; nur beim Kaliumhexachlorotellureat ist noch etwas mehr, als die doppelte berechnete Menge H_2TeCl_6 zu empfehlen. Eine weitere Bedingung für die Erzielung reiner Niederschläge ist die, daß genügend Halogenwasserstoff bei der Bildung zugegen ist, damit Abscheidung von telluriger Säure verhindert wird.

Die Verbindungen lassen sich durch Umkrystallisieren aus verdünnter Chlor- bzw. Bromwasserstoffsäure bequem reinigen. War aber bei ihrer Bildung kein genügender Überschuß von Wasserstofftellurhalogenid zugegen, und sind sie infolgedessen mit der zweiten Komponente, dem Alkali- bzw. aliphatischen Ammoniumhalogenid stark verunreinigt, so führt erst sehr oftmaliges Umkrystallisieren zum gewünschten Ziele.

Die Halogenosalze sind durch Glanz und prachtvolle Farbe ausgezeichnet. Die Chlorosalze sind gelb, die Bromoverbindungen hell orangerot bis tief dunkelrot. Alle sind wasserfrei und krystallisieren gut.

Herr Professor Dr. H. Lenk hatte, wofür ihm auch an dieser Stelle unser verbindlicher Dank ausgesprochen sei, die Güte, die Präparate krystallographisch zu untersuchen. Von ihm stammen alle im experimentellen Teile gebrachten diesbezüglichen Angaben. Wir verdanken ihm auch den folgenden allgemeinen Bericht:

Die meisten der vorliegenden Verbindungen gehören dem regulären Systeme an. Monoklinen Habitus besitzen die Hexachlorotellureate des Diäthyl- und i-Propylammoniums, sowie die Hexabromotellureate des Triäthyl- und Dipropylammoniums. Hexagonal ist Äthylammoniumhexabromotellureat. Dem tetragonalen Systeme gehören an Dimethylammoniumhexachlorotellureat sowie i-Propyl- und n-Butylammoniumhexabromotellureat. Bei der vorläufigen Untersuchung konnte

[1]) A. a. O. [2]) Ber. 26, 1008 (1893).

nicht entschieden werden, ob die Hexachlorotellureate des n-Propyl-, Dipropyl- und n- und i-Butylammoniums und die Hexabromotellureate des Dimethyl-, Diäthyl-, n-Propyl- und i-Butylammoniums tetragonal oder rhombisch sind. Einen undefinierbaren Krystallfilz stellte Triäthylammoniumhexachlorotellureat dar.

Während sämtliche Bromosalze ohne Ausnahme an der Luft beständig sind und daher zur Analyse in lufttrockenem Zustande verwendet werden konnten, war das bei den Chloroverbindungen nicht immer der Fall. Im experimentellen Teile wird hierauf besonders eingegangen werden.

Die Löslichkeit der Alkalihalogenosalze in Chlor- bzw. Bromwasserstoffsäure ist bereits von H. L. Wheeler[1]) und von W. Muthmann und A. Schmidt[2]) untersucht worden. Wir haben diesen Resultaten, die sich mit unseren Befunden decken, nichts hinzuzufügen. Die Löslichkeit der Halogenosalze der aliphatischen Ammoniumverbindungen in den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren steigt im allgemeinen, wie das so oft beobachtet wird, mit der Anzahl der Kohlenstoffatome, doch ließen sich spezielle Gesetzmäßigkeiten nicht mit unbedingter Sicherheit nachweisen. Wir wollen daher auf diese Löslichkeitsbestimmungen nicht näher eingehen.

Interessant ist das Verhalten aller dieser Halogenosalze gegen Wasser. Sie lösen sich in sehr geringen Mengen Wasser teils schon bei gewöhnlicher Temperatur, sicher aber bei schwachem Erwärmen ohne Zersetzung auf und werden durch den geringsten Überschuß dieses Lösungsmittels schnell und weitgehend, stets unter Abscheidung von telluriger Säure zerlegt.[3]) Es ist daher, wie wir im Gegensatz zu früheren Forschern ausdrücklich betonen müssen, nicht angebracht, diese Anlagerungsverbindungen aus reinem Wasser umzukrystallisieren, um so weniger, als man in den verdünnten Halogenwasserstoffsäuren vorzügliche Mittel besitzt, um die Präparate ohne Gefahr reinigen zu können.

In ihrem ganzen chemischen Verhalten, z. B. gegen Hydrazin und seine Salze, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff usw., ent-

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O.

[3]) Die Zersetzung der Bromosalze erfolgt etwas langsamer, als die der Chloroverbindungen.

sprechen die gelösten Salze den Lösungen von Tellurdioxyd in verdünnter Chlor- bzw. Bromwasserstoffsäure.

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von H. Micheler.)

A. Ausgangsmaterialien.

Da bekanntlich das einfachste Verfahren zur Gewinnung von H_2TeCl_6 bzw. H_2TeBr_6 das ist, daß man das Dioxyd, TeO_2, in der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure auflöst, wurde zur Reindarstellung der Ausgangsmaterialien folgender Weg eingeschlagen:

Man oxydierte fein gepulvertes Rohtellur[1]) mit Salpetersäure[2]) zum Dioxyd und fällte aus dessen salzsaurer Lösung die Hauptmenge des Tellurs durch gasförmiges Schwefeldioxyd in der Siedehitze wieder aus. Das säurefrei gewaschene Pulver wurde nach dem Verfahren von L. Staudenmaier[3]) in Tellursäure übergeführt, die durch wiederholtes Umfällen mit Salpetersäure[4]), dann durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt und schließlich nach und nach auf höhere Temperaturen erhitzt wurde. So gewann man wieder Dioxyd, das in geräumigen Porzellanschiffchen in Jenaer Glasröhren durch gereinigten Wasserstoff reduziert wurde. Hierbei destilliert naturgemäß ein Teil des Tellurs und so findet man es nach dieser Behandlung teils in prächtig glänzenden Nadeln, die sich an den Wandungen der Glasröhren und an den Rändern der Porzellanschiffchen festsetzen, teils in Form von Kügelchen vor.

Das Material wurde sehr fein gepulvert und wiederum in Tellursäure übergeführt, die man nach der üblichen Reinigung 12 mal unter Störung der Krystallisation aus Wasser umkrystallisierte. Die Masse wurde schließlich noch einmal auf

---

[1]) Bezogen von C. A. F. Kahlbaum-Berlin.

[2]) Spez. Gew. 1,255.

[3]) Z. anorg. Chem. 10, 189 (1896).

[4]) Nach Versuchen von H. Micheler wird die unangenehme Erscheinung, daß Chrominitrat die Tellursäure verschmiert — vgl. Z. anorg. Chem. 32, 96 (1902) — sicher vermieden dadurch, daß man Alkohol erst dann zur Reduktion der Chromsäure hinzufügt, wenn das Rohprodukt schon einige Male durch Umfällen mit Salpetersäure gereinigt ist.

dem Wasserbade scharf getrocknet und dann abermals in Wasser gelöst. Man überließ die Filtrate der freiwilligen Krystallisation und nahm von Zeit zu Zeit die ausgeschiedenen klaren Krystalle heraus. Sie waren frei von Salpetersäure.

Die lufttrockenen Krystalle wurden schließlich durch vorsichtige Temperatursteigerung entwässert und dann in Dioxyd verwandelt, das man analysierte und als rein erkannte. Die konzentrierten Lösungen dieses Präparats in Chlor- bzw. Bromwasserstoffsäure dienten als Ausgangsmaterialien. Ihr Tellurgehalt wurde nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren festgestellt.

Die Alkalihalogenide und ebenso die organischen Basen waren von C. A. F. Kahlbaum-Berlin bezogen.

B. Analytische Methoden.

Die gewichtsanalytischen Bestimmungen des Tellurs wurden nach dem vor einiger Zeit von V. Lenher und A. W. Homberger[1]) mitgeteilten Verfahren ausgeführt. Wir wollen diese Methode, die sich inzwischen auch bei anderen Versuchen trefflich bewährt hat, hier kurz besprechen.

Die genannten Forscher haben beobachtet, daß Tellur aus salzsaurer Lösung durch ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Hydraziniumchlorid bei einmaliger Reduktion und in außerordentlich kurzer Zeit vollständig ausgeschieden wird.

Da wir bei unseren gemeinsamen Untersuchungen über Tellur die beiden Reduktionsmittel einzeln sehr oft angewandt hatten, war es für uns besonders interessant, einige Versuche mit dem Gemische beider anzustellen.

V. Lenher und A. W. Homberger haben nachgewiesen daß bei ihrem Verfahren Hydraziniumchlorid in angemessenem Überschusse vorhanden sein muß. Sie geben folgende Vorschriften:

Die konzentrierte Lösung der Tellurverbindung in ungefähr 10 prozent. Salzsäure wird bei Siedehitze mit 15 ccm gesättigter Schwefeldioxydlösung, dann mit 10 ccm 15 prozent. wäßrigen Hydraziniumchlorid und schließlich abermals mit 25 ccm der Schwefeldioxydlösung vermischt. Man hält das Reaktions-

[1]) J. Americ. Chem. Soc. 30, 387 (1908).

gemisch im Sieden, bis sich der Niederschlag in gut auswaschbarer Form abgeschieden hat, was nach längstens 5 Minuten der Fall ist. Das Tellur wird säurefrei gewaschen, mit Alkohol vom Wasser befreit und schließlich bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Wer sich viel mit Tellurbestimmungen beschäftigt hat, ist in der Tat überrascht, zu sehen, in welch eleganter Weise und mit welch großer Geschwindigkeit sich die Reduktion nach diesem Verfahren vollzieht: Das auf Zugabe der Schwefeldioxydlösung gebildete kolloide Tellur wird fast augenblicklich zerstört, wenn das gelöste Hydraziniumchlorid eingeflossen ist, und die Abscheidung ist nach 5 Minuten vollendet. Bei Verwendung der einzelnen Reduktionsmittel hat man ja bekanntlich, besonders bei Benutzung von Schwefeldioxyd, längere Zeit zu kochen, bis sich der Niederschlag vollständig abgesetzt hat.

Wir fanden bei Versuchen, die wir sogleich nach dem Erscheinen der Abhandlung von V. Lenher und A. W. Homberger anstellten, alle Angaben dieser Autoren bestätigt, und haben daraufhin Hrn. H. Micheler veranlaßt, unsere Befunde zu kontrollieren. Auch seine Versuche sind so günstig ausgefallen, daß diese Methode bei der vorliegenden Untersuchung ausschließlich benutzt wurde.

Wir wollen hier einige Analysen anführen, die die Brauchbarkeit dieses Verfahrens beweisen. Das Material zu den beiden ersten Analysen stammte von Tellurdioxyd her, das zu Atomgewichtsbestimmungen dient; das der übrigen Analysen war von H. Micheler in oben beschriebener Weise dargestellt worden.

Gearbeitet wurde genau nach den Vorschriften von V. Lenher und A. W. Homberger. Das Tellur wurde teils auf dem Neubauer-Tiegel[1]), teils auf dessen sehr praktischer Modifikation, dem Brunck-Tiegel[2]) gesammelt.

Angewandt g TeO_2	Gefunden g Te	Gefunden % Te	Berechnet % Te
0,3105	0,2486	80,06	79,95
0,1882	0,1505	79,97	„
0,1336	0,1067	79,87	„
0,1796	0,1434	79,85	„
0,2027	0,1617	79,78	„

[1]) Z. angew. Chem. 14, 923 (1901). [2]) Chem. Ztg. 33, 649 (1909).

Alle Filtrate erwiesen sich, was ganz besonders hervorgehoben werden muß, als frei von wägbaren Tellurmengen.

C. Chlorosalze.

I. Ammoniumhexachlorotellureat, $[NH_4]_2TeCl_6$.

Nach Berzelius[1]) citronengelbe, nach W. Muthmann und A. Schmidt[2]) rötlichgelbe Oktaeder; nach P. Köthner[3]) grünlichgelbe Oktaeder und Tetraeder mit abgestumpften Ecken.

Man erhält die Verbindung leicht, wenn man eine verdünnte Lösung von Ammoniumchlorid verwendet und die vermischten Flüssigkeiten freiwillig verdunsten läßt. Sind die Lösungen beider Komponenten konzentriert, so ist das Reaktionsprodukt recht unrein und läßt sich von dem überschüssigen Ammoniumchlorid nur schwer und erst durch mehrfaches Umkrystallisieren befreien.

Die reinen Krystalle sind schwefelgelbe, glasglänzende reguläre Oktaeder und zeigen keine Verwachsungen. Sie sind, gut getrocknet, an der Luft einige Wochen lang haltbar, überziehen sich dann aber nach und nach mit einer matten, weißlichen Schicht.

1. 0,1373 g Substanz gaben 0,0474 g Te.
2. 0,0424 g Substanz gaben 0,0148 g Te.
3. 0,0491 g Substanz verbrauchten 7,75 ccm n/10-$AgNO_3$.

	Berechnet für $N_2H_8TeCl_6$:	Gefunden: 1.	2.	3.
Te	33,90	34,52	34,90	— %
Cl	56,51	—	—	55,97 „.

Anzeichen für die Existenz einer Verbindung $8NH_4Cl$, $3TeCl_4$, wie sie Rammelsberg[4]) beobachtete, wurden nicht gefunden. Immer entsprechen die reinen Präparate der Zusammensetzung $[NH_4]_2TeCl_6$. Somit muß angenommen werden, daß Rammelsbergs Analysenprodukt mit Ammoniumchlorid verunreinigtes Hexachlorotellureat war. Damit stimmt auch die oben erwähnte Tatsache überein, daß sich beigemengtes Ammoniumchlorid von dieser Anlagerungsverbindung durch Umkrystallisieren nur schwer entfernen läßt.

---

[1]) A. a. O. [2]) Ber. 26, 1011 (1893).
[3]) Ann. Chem. 319, 34 (1901). [4]) A. a. O.

II. Kaliumhexachlorotellureat, K_2TeCl_6.

Ist von Berzelius[1]), H. L. Wheeler[2]), P. Köthner[3]) und V. Lenher[4]) in Form gelber Oktaeder erhalten worden.

Zur Gewinnung dieser Verbindung ist, wie schon H. L. Wheeler gefunden hat, ein größerer Überschuß von H_2TeCl_6 erforderlich, da sich, wenn die Komponenten in den für die Formel berechneten Mengen zusammengebracht werden, zunächst Kaliumchlorid und dann ein Gemenge von diesem mit der Anlagerungsverbindung ausscheidet. Man verfährt am besten so, daß man eine verdünnte Lösung von Kaliumchlorid mit etwas mehr, als der doppelten berechneten Menge von H_2TCl_6 in schwach salzsaurer Lösung vermischt und die Flüssigkeit freiwillig verdunsten läßt.

So werden gelbe, reguläre Oktaeder erhalten, deren Farbe etwas heller ist, als die der entsprechenden Ammoniumverbindung. Sie halten Spuren von Wasser mit größter Hartnäckigkeit zurück und wurden daher für die Analyse wochenlang im Exsiccator getrocknet. In getrockneter Luft lange Zeit beständig, zerfließen sie, wenn sie in feuchter Atmosphäre aufbewahrt werden.

1. 0,1215 g Substanz gaben 0,0366 g Te.
2. 0,3352 g Substanz gaben 0,1025 g Te.

	Berechnet für K_2TeCl_6:	Gefunden: 1.	2.
Te	30,48	30,12	30,58 %.

Auch hier wurden keinerlei Anzeichen für die Existenz der von Rammelsberg[5]) beschriebenen Verbindung $8KCl, 3TeCl_4$ aufgefunden. Wir stimmen mit H. L. Wheeler, der annimmt, daß Rammelsberg ein Gemenge von Kaliumchlorid und Hexachlorotellureat analysiert habe, vollständig überein.

III. Rubidiumhexachlorotellureat, Rb_2TeCl_6.

Wurde von H. L. Wheeler[6]) in Gestalt gelber, luftbeständiger Oktaeder gewonnen.

Die Anlagerungsverbindung ist durch Vermischen der gelösten Komponenten leicht zu erhalten. Man gewinnt, wenn

---

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O. [3]) A. a. O.
[4]) J. Americ. Chem. Soc. 31, 20 (1909). [5]) A. a. O.
[6]) A. a. O., vgl. auch P. Köthner, a. a. O.

man mit nicht zu sehr verdünnten Lösungen arbeitet, direkt sehr reine, gelbe, reguläre Oktaeder, die keinerlei Verwachsungen zeigen. Die Verbindung läßt sich aus Salzsäure gut umkrystallisieren und ist an der Luft beständig. Sie löst sich bedeutend schwerer als das Ammonium- und Kaliumsalz.

1. 0,2288 g Substanz gaben 0,0579 g Te.
2. 0,0643 g Substanz gaben 0,0160 g Te.

	Berechnet für Rb_2TeCl_6:	Gefunden: 1.	2.
Te	24,95	25,30	24,65 %

IV. Caesiumhexachlorotellureat, Cs_2TeCl_6.

Nach H. L. Wheeler[1]) gelbe, stark glänzende, luftbeständige Oktaeder.

Entsteht augenblicklich als fein krystallinischer, hellgelber Niederschlag, wenn die, auch stark verdünnten Lösungen der Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht werden. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren erhält man wohl ausgebildete, gelbe, reguläre Oktaeder, die prachtvollen Glanz besitzen und durchaus luftbeständig sind. Sie lösen sich noch schwerer, als die des Rubidiumsalzes.

1. 0,2206 g Substanz gaben 0,0466 g Te.
2. 0,1738 g Substanz gaben 0,0363 g Te.

	Berechnet für Cs_2TeCl_6:	Gefunden: 1.	2.
Te	21,05	21,12	20,89 %

V. Methylammoniumhexachlorotellureat, $[CH_3.NH_3]_2TeCl_6$.

Von V. Lenher[2]) in Form gelber, hexagonaler, glimmerartig spaltbarer Tafeln erhalten.

Beim Vermischen der gelösten Komponenten krystallisieren gelbe Platten aus, die dem regulären Systeme angehören und Fettglanz besitzen. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch und zerfließt beim Aufbewahren an der Luft, ohne daß an ihrer Oberfläche tellurige Säure, die sich durch einen matten, weißlichen Beschlag zu erkennen geben würde, ausgeschieden

---

[1]) A. a. O.

[2]) Americ. Chem. Soc. 22, 138 (1900).

wird. Sie löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und kann daraus umkrystallisiert werden.

Die exsiccatortrockene Substanz lieferte folgende Analysenzahlen:

1. 0,2192 g Substanz gaben 0,0679 g Te.
2. 0,3014 g Substanz gaben 0,0950 g Te.

	Berechnet für $C_2H_{12}N_2TeCl_6$:	Gefunden: 1.	2.
Te	31,55	30,98	31,52 %

VI. Dimethylammoniumhexachlorotellureat, $[(CH_3)_2.NH_2]_2TeCl_6$.

Wurde von J. F. Norris und R. Mommers[1]) in Gestalt hellgelber, wahrscheinlich orthorhombischer Nadeln gewonnen.

Man engt die vermischten Lösungen der Komponenten auf dem Wasserbade etwas ein und überläßt die Flüssigkeit dann der freiwilligen Krystallisation. So erhält man gut ausgebildete, zentimeterlange Nadeln, die man mit Salzsäure abwäscht, auf mehrfach gewechseltem Filtrierpapier möglichst schnell von der anhaftenden Flüssigkeit befreit und dann in den Exsiccator bringt.

Intensiv gelbe, lebhaft glänzende Krystalle von tetragonalem Habitus. Sie sind hygroskopisch, zeigen aber, wie diejenigen der vorher beschriebenen Verbindung keine Abscheidung von telluriger Säure an ihrer Oberfläche, wenn sie an feuchter Luft aufbewahrt werden und dabei nach und nach zerfließen. Das Produkt löst sich in verdünnter Salzsäure leicht auf.

Analyse der exsiccatortrockenen Substanz.

0,3090 g Substanz gaben 0,0909 g Te.

	Berechnet für $C_4H_{16}N_2TeCl_6$:	Gefunden:
Te	29,51	29,42 %

VII. Trimethylammoniumhexachlorotellureat, $[(CH_3)_3.NH]_2TeCl_6$.

Aus den vermischten Lösungen der Komponenten scheiden sich nach und nach fein krystallinische Nadeln aus, die in verdünnter Salzsäure schwerer löslich sind, als die Krystalle der Methyl- und Dimethylammoniumverbindung.

---

[1]) Americ. Chem. J. **23**, 491 (1900).

Läßt man die Abscheidung aus ihrer Lösung in verdünnter Salzsäure sehr langsam krystallisieren, so erhält man nach 2—3 Tagen hellgelbe Nadeln, die dem regulären Systeme angehören.

0,1336 g Substanz gaben 0,0360 g Te.
0,3343 g Substanz gaben 0,0920 g Te.

	Berechnet für $C_6H_{20}N_2TeCl_6$:	Gefunden: 1.	2.
Te	27,71	26,95	27,52 %

VIII. Äthylammoniumhexachlorotellureat, $[C_2H_5.NH_3]_2TeCl_6$.

Von V. Lenher[1]) in gelben, hexagonalen, deutlich spaltbaren Tafeln erhalten.

Krystallisiert beim Vermischen der gelösten Komponenten in gelben, Fettglanz aufweisenden Blättchen, die dem regulären Systeme angehören. Die Verbindung kann aus verdünnter Salzsäure bequem gereinigt werden, doch ließen sich trotz vielfacher Versuche so regelmäßig ausgebildete Krystalle, wie sie V. Lenher erhalten hat, nicht gewinnen. Das Chlorosalz ist wohl etwas hygroskopisch, läßt sich jedoch in gewöhnlicher Atmosphäre längere Zeit aufbewahren.

Zur Analyse wurde die Substanz im Exsiccator getrocknet.
0,1982 g Substanz gaben 0,0586 g Te.

	Berechnet für $C_4H_{16}N_2TeCl_6$:	Gefunden:
Te	29,51	29,57 %

IX. Diäthylammoniumhexachlorotellureat, $[(C_2H_5)_2.NH_2]_2TeCl_6$.

Scheidet sich aus der Lösung der Komponenten nach mehreren Stunden in krystallisierter Form aus und läßt sich aus verdünnter Salzsäure leicht reinigen. Schwefelgelbe, lebhaft glänzende, monokline Krystalle. Konnte monatelang an der Luft aufbewahrt werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

0,2855 g Substanz gaben 0,0742 g Te.

	Berechnet für $C_8H_{24}N_2TeCl_6$:	Gefunden:
Te	26,12	25,99 %

[1]) A. a. O.

X. Triäthylammoniumhexachlorotellureat, $[(C_2H_5)_3.NH]_2TeCl_6$.

Beim Vermischen der gelösten Komponenten scheiden sich, wenn die Flüssigkeit verdünnt ist, nach einiger Zeit, wenn konzentrierte Lösungen angewandt werden, fast augenblicklich feine, verfilzte, gelbe Nadeln aus. Man versuchte, die verschiedentlich erhaltenen Abscheidungen aus Salzsäure umzukrystallisieren, konnte jedoch krystallographisch mit einiger Sicherheit bestimmbare Individuen auf keine Weise gewinnen. Daher wurden schließlich die direkt ausgeschiedenen Krystalle nach dem Abwaschen der Mutterlauge auf mehrfach gewechseltem Filtrierpapier schnell von der anhaftenden Flüssigkeit befreit und für die Analyse im Exsiccator getrocknet. Die kleinen Nadeln erwiesen sich als nicht hygroskopisch.

1. 0,0974 g Substanz gaben 0,0224 g Te.
2. 0,1018 g Substanz gaben 0,0237 g Te.

	Berechnet für $C_{12}H_{32}N_2TeCl_6$:	Gefunden: 1.	4.
Te	23,43	23,00	23,28 %.

XI. n-Propylammoniumhexachlorotellureat, $[C_3H_7.NH_3]_2TeCl_6$.

Wird auch aus verdünnteren Lösungen der Komponenten bald in krystallinischer Form abgeschieden. Löst sich verhältnismäßig schwer in verdünnter Salzsäure und kann daraus mit Leichtigkeit umkrystallisiert werden. Die gelben, unregelmäßig ausgebildeten Tafeln sind tetragonal oder rhombisch. Sie lassen sich an der Luft beliebig lange Zeit aufbewahren.

1. 0,3030 g Substanz gaben 0,0815 g Te.
2. 0,2312 g Substanz gaben 0,0636 g Te.

	Berechnet für $C_6H_{20}N_2TeCl_6$:	Gefunden: 1.	2.
Te	27,71	26,90	27,51 %.

XII. i-Propylammoniumhexachlorotellureat, $[C_3H_7.NH_3]_2TeCl_6$.

Krystallisiert ebenfalls bald aus und wird aus verdünnter Salzsäure in gelben Krystallen von tafeliger Ausbildung und von mattem Glanze erhalten. Zeigt monoklinen Habitus und

besitzt nicht die rein gelbe Farbe der übrigen Chlorosalze, sondern ist etwas grünstichig.

Da die Verbindung bei längerem Aufbewahren an der Luft Verwitterungserscheinungen zeigt, wurde das Analysenmaterial im Exsiccator getrocknet.

0,2590 g Substanz gaben 0,0718 g Te.

	Berechnet für $C_6H_{20}N_2TeCl_6$:	Gefunden:
Te	27,71	27,72 %.

XIII. Dipropylammoniumhexachlorotellureat, $[(C_3H_7)_2.NH_2]_2TeCl_6$.

Obwohl dieses Chlorosalz in reinem Zustande in verdünnter Salzsäure etwas weniger löslich ist, als die n-Propylammoniumverbindung, muß man die konzentrierte Lösung der vermischten Komponenten auf dem Wasserbade etwas einengen, ehe man bei freiwilligem Verdunsten eine reichliche Krystallisation erhält. Beim Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure werden würfelähnliche, an der Luft beständige, gelbe Krystalle gewonnen, die entweder dem tetragonalen oder dem rhombischen Systeme angehören. Sie sind nicht hygroskopisch.

0,2064 g Substanz gaben 0,0480 g Te.

	Berechnet für $C_{12}H_{32}N_2TeCl_6$:	Gefunden:
Te	23,43	23,25 %.

XIV. n-Butylammoniumhexachlorotellureat, $[C_4H_9.NH_3]_2TeCl_6$.

Wird ebenfalls erst aus stärker eingeengten Lösungen abgeschieden.

Lange, hellgelbe Nadeln von tetragonalem oder rhombischem Habitus, die in verdünnter Salzsäure ziemlich leicht löslich sind. Ist stark hygroskopisch, zerfließt an der Luft nach einigen Tagen und wurde daher im Exsiccator getrocknet.

0,2240 g Substanz gaben 0,0570 g Te.

	Berechnet für $C_8H_{24}N_2TeCl_6$:	Gefunden:
Te	26,10	25,45 %.

XV. i-Butylammoniumhexachlorotellureat, $[C_4H_9.NH_3]_2TeCl_6$.

Zeigt, auf gleiche Weise wie das vorher beschriebene Chlorosalz gewonnen, auch dessen Eigenschaften.

Analyse der exsiccatortrockenen Substanz.

0,1951 g Substanz gaben 0,0511 g Te.

	Berechnet für $C_6H_{24}N_2TeCl_6$:	Gefunden:
Te	26,10	26,19 %.

D. Bromosalze.

I. Ammoniumhexabromotellureat, $[NH_4]_2TeBr_6$.

Von W. Muthmann und A. Schmidt[1]) in Gestalt dunkelroter Oktaeder erhalten, aber nicht analysiert.

Krystallisiert aus den vereinigten Lösungen der Komponenten in roten, sehr regelmäßig ausgebildeten, regulären Oktaedern, die starken Glasglanz besitzen und keinerlei Verwachsungen aufweisen. Löst sich in verdünnter Bromwasserstoffsäure nicht gerade leicht und läßt sich daraus bequem umkrystallisieren. Luftbeständig.

0,2132 g Substanz geben 0,0419 g Te.

	Berechnet für $N_2H_8TeBr_6$:	Gefunden:
Te	19,83	19,65 %.

II. Kaliumhexabromotellureat, K_2TeBr_6.

Wie bereits erwähnt, wurde sowohl beim Abkühlen der in der Siedehitze gesättigten Lösungen, als auch beim freiwilligen Verdunsten verdünnterer Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur immer das wasserfreie Salz erhalten. Man befreite die mit verdünnter Bromwasserstoffsäure gewaschenen Krystalle auf mehrfach gewechseltem Filtrierpapier von der anhängenden Flüssigkeit und bewahrte sie an der Luft auf. — Dunkelrote, lebhaft glänzende, reguläre Oktaeder. Verwitterungserscheinungen wurden bei keinem der zahlreichen, dargestellten Präparate beobachtet.

1. 0,1750 g Substanz gaben 0,0319 g Te.
2. 0,4022 g Substanz gaben 0,0748 g Te.
3. 0,3219 g Substanz gaben 0,0593 g Te.

	Berechnet für	Gefunden:		
	K_2TeBr_6:	1.	2.	3.
Te	18,61	18,23	18,59	18,42 %.

[1]) A. a. O.

III. Rubidiumhexabromotellureat, Rb_2TeBr_6.

Von H. L. Wheeler[1]) in Form prächtig roter Oktaeder mit Würfelflächen erhalten. — Beim Vermischen der gelösten Komponenten fällt sofort ein glänzend roter, krystallinischer Niederschlag aus, den man aus verdünnter Bromwasserstoffsäure umkrystallisiert. — Prachtvoll ausgebildete, rote, reguläre Oktaeder, die durchaus luftbeständig und in verdünnter Bromwasserstoffsäure ziemlich schwer löslich sind.

0,3199 g Substanz gaben 0,0521 g Te.

	Berechnet für Rb_2TeBr_6:	Gefunden:
Te	16,39	16,28 %.

IV. Caesiumhexabromotellureat, Cs_2TeBr_6.

H. L. Wheeler[2]) gewann rote, glänzende, luftbeständige Oktaeder mit Würfelflächen.

Schon beim Zusammengießen relativ verdünnter Lösungen der Komponenten scheidet sich ein roter Niederschlag aus. Aus reichlich Bromwasserstoffsäure — das Salz ist darin recht schwer löslich — werden rubinrote, diamantglänzende, reguläre Oktaeder erhalten, die an der Luft durchaus beständig sind.

0,2520 g Substanz gaben 0,0366 g Te.

	Berechnet für Cs_2TeBr_6:	Gefunden:
Te	14,61	14,52 %.

V. Methylammoniumhexabromotellureat, $[CH_3.NH_3]_2TeBr_6$.

Von V. Lenher[3]) als roter Niederschlag beschrieben.

Krystallisiert man den beim Vermischen der Komponenten sich bildenden, mikrokrystallinischen Niederschlag aus wenig verdünnter Bromwasserstoffsäure um, so gewinnt man dunkelrote, durchaus luftbeständige Krystalle, die dem regulären Systeme angehören und ∞ 0-Flächen aufweisen.

0,2229 g Substanz gaben 0,0422 g Te.

	Berechnet für $C_2H_{12}N_2TeBr_6$:	Gefunden:
Te	19,00	18,93 %.

VI. Dimethylammoniumhexabromotellureat, $[(CH_3)_2.NH_2]_2TeBr_6$.

Bereits von J. F. Norris und R. Mommers[4]) analysiert.

---

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O. [3]) A. a. O. [4]) A. a. O.

Der aus den Komponenten direkt entstehende Niederschlag ist ziemlich schwer löslich und krystallisiert aus verdünnter Bromwasserstoffsäure in luftbeständigen, orangeroten, glasglänzenden Nadeln, die dem tetragonalen oder dem rhombischen Systeme angehören.

0,1858 g Substanz gaben 0,0333 g Te.

	Berechnet für $C_4H_{16}N_2TeBr_6$:	Gefunden:
Te	18,24	17,92 %.

VII. Trimethylammoniumhexabromotellureat, $[(CH_3)_3.NH]_2TeBr_6$.

Nach V. Lenher[1]) rote, orthorhombische Krystalle.

Ist in gereinigtem Zustande etwas heller gefärbt, als die beiden letzten Verbindungen und krystallisiert in regulären, oft etwas verzerrten Oktaedern. Es ist an der Luft beständig.

0,5970 g Substanz gaben 0,1038 g Te.

	Berechnet für $C_6H_{20}N_2TeBr_6$:	Gefunden:
Te	17,53	17,39 %.

VIII. Äthylammoniumhexabromotellureat, $[C_2H_5.NH_3]_2TeBr_6$.

Von V. Lenher[2]) in Form roter, hexagonaler, nach der Basis spaltbarer Tafeln erhalten.

Nach dem Umkrystallisieren lagen hellrote, hexagonale Tafeln und Blättchen vor, die durchaus luftbeständig sind und glimmerähnlichen Glanz besitzen.

0,2291 g Substanz gaben 0,0424 g Te.

	Berechnet für $C_4H_{16}N_2TeBr_6$:	Gefunden:
Te	18,24	18,50 %.

IX. Diäthylammoniumhexabromotellureat, $[(C_2H_5)_2.NH_2]_2TeBr_6$.

Krystallisiert in orangeroten Nadeln, ähnlich denen des Dimethylammoniumhexabromotellureats, jedoch in etwas derberer Ausbildung. Es zeigt tetragonalen oder rhombischen Habitus und läßt sich an der Luft unverändert aufbewahren.

0,4128 g Substanz gaben 0,0702 g Te.

	Berechnet für $C_8H_{24}N_2TeBr_6$:	Gefunden:
Te	16,88	17,00 %.

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O.

X. Triäthylammoniumhexabromo tellureat, $[(C_2H_5)_3.NH]_2TeBr_6$.

Der sich beim Vermischen der gelösten Komponenten direkt bildende Niederschlag ist in verdünnter Bromwasserstoffsäure recht schwer löslich. Größere Krystalle wurden beim Umkrystallisieren nicht erhalten, aber an den kleinen orangeroten konnte monokliner Habitus erkannt werden. Die Präparate zeigten beim Aufbewahren an der Luft keinerlei Verwitterungserscheinungen.

0,3319 g Substanz gaben 0,0515 g Te.

	Berechnet für $C_{12}H_{32}N_2TeBr_6$:	Gefunden:
Te	15,72	15,51 %.

XI. n-Propylammoniumhexabromotellureat, $[C_3H_7.NH_3]_2TeBr_6$.

Wurde in Form tafeliger, schön orangeroter, lebhaft glänzender und an der Luft beständiger Krystalle erhalten und zeigt tetragonalen oder rhombischen Habitus.

0,2190 g Substanz gaben 0,0373 g Te.

	Berechnet für $C_6H_{20}N_2TeBr_6$:	Gefunden:
Te	17,53	17,03 %.

XII. i-Propylammoniumhexabromotellureat, $[C_3H_7.NH_3]_2TeBr_6$.

Wird, aus verdünnter Bromwasserstoffsäure gereinigt, in langen, prachtvoll ausgebildeten, orangeroten Nadeln erhalten, die dem tetragonalen Systeme angehören und an der Luft beständig sind.

0,4151 g Substanz gaben 0,0697 g Te.

	Berechnet für $C_6H_{20}N_2TeBr_6$:	Gefunden:
Te	17,53	16,79 %.

XIII. Dipropylammoniumhexabromotellureat, $[(C_3H_7)_2.NH_2]_2TeBr_6$.

Krystallisiert aus verdünnter Bromwasserstoffsäure in unregelmäßig ausgebildeten, monoklinen, orangeroten Täfelchen. Luftbeständig.

0,4253 g Substanz gaben 0,0672 g Te.

	Berechnet für $C_{12}H_{32}N_2TeBr_6$:	Gefunden:
Te	15,72	15,80 %.

XIV. n-Butylammoniumhexabromotellureat, $[C_4H_9.NH_3]_2TeBr_6$.

Läßt sich aus verdünnter Bromwasserstoffsäure gut umkrystallisieren und liegt dann in orangeroten, tetragonalen, luftbeständigen Nadeln vor.

0,2977 g Substanz gaben 0,0495 g Te.

	Berechnet für $C_8H_{24}N_2TeBr_6$:	Gefunden:
Te	16,88	16,63 %.

XV. i-Butylammoniumhexabromotellureat, $[C_4H_9.NH_3]_2TeBr_6$.

Krystallisiert aus verdünnter Bromwasserstoffsäure in orangeroten, fettglänzenden, nach Art des Glimmers spaltbaren Tafeln. Zeigt tetragonalen oder rhombischen Habitus und ist luftbeständig.

0,5091 g Substanz gaben 0,0831 g Te.

	Berechnet für $C_8H_{24}N_2TeBr_6$:	Gefunden:
Te	16,88	16,33 %.

Die Fortsetzung dieser Untersuchung ist bereits in Angriff genommen worden.

Erlangen und Würzburg, im Oktober 1910.

Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf einige aromatische Nitramine;

von

Fr. Reverdin.

II. Mitteilung.

Derivate des Methylanilins, p-Dimethylanisidins und Dimethyltoluidins.

In der ersten Mitteilung[1]) über diesen Gegenstand sagte ich, indem ich vom Trinitromethylnitranilin:

$$C_6H_2.NO_2^{(1)}.NO_2^{(3)}.NO_2^{(5)}.N.(CH_3NO_2)^{(6)},$$

[1]) Dies. Journ. [2] 81, 177.

sprach, daß es unter Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur in kleiner Menge eine Verbindung liefere, die bei 85° schmilzt, die Liebermannsche Reaktion gibt, und deren Studium ich weiter verfolgen wollte.

Beim Wiederholen dieses Versuches, d. h. beim Eintragen obiger Verbindung in gekühlte Schwefelsäure, geht das Gemisch allmählich in Lösung und die Temperatur steigt auf 20°; nachdem es während 24 Stunden sich selbst überlassen war, gießt man auf Eis aus und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol. Ich konnte aus dem Reaktionsprodukt nach mehrfachem Umkrystallisieren einen in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 106° krystallisierenden Körper isolieren, der in seinen Eigenschaften dem schon bekannten[1]) Trinitromethylnitrosanilin entspricht.

Das bei 85° schmelzende Produkt, das ich beim ersten Versuch in zu kleiner Menge erhielt, um es mit Sicherheit charakterisieren zu können, war zweifelsohne dieselbe, noch unreine Verbindung.

Bei einem anderen Versuch, der etwas länger (72 Stunden) sich selbst überlassen blieb, bemerkte ich die Bildung des Pikramids: $C_6H_2.NO_2.NO_2.NO_2.N(H.NO_2)$ und des Nitrosamins vom Schmelzp. 106°.

In der Vermutung, daß die Bildung des Nitrosamins von der Gegenwart oxydierbarer Gruppen im Molekül herrühre, dachte ich, daß seine Bildung durch die Gegenwart von Alkohol möglicherweise begünstigt würde, was aber nicht der Fall war.

Löst man in der Kälte 1,5 g Trinitromethylnitranilin in einem gekühlten Gemisch von 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 5 ccm Alkohol und überläßt während 24 Stunden diese Lösung sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur, so gewinnt man aus dem Reaktionsprodukt eine verhältnismäßig bedeutende Menge Trinitromonomethylanilin, nämlich 0,9 g. Gleichzeitig bemerkt man die Bildung einer sehr kleinen Menge von Nitrosamin. Die Gegenwart von Alkohol scheint demnach den Austritt der am Stickstoff gebundenen NO_2-Gruppe zu begünstigen. — Ich studierte in meiner ersten Arbeit die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Nitramin des Dinitro-

[1]) Bamberger u. Müller, Ber. 33, 103.

3,5-monomethyl-o-anisidins. Es schien mir von Interesse, diese Versuche mit dem entsprechenden Derivat der para-Reihe zu wiederholen.

Ich unterwarf das Dimethyl-p-anisidin, welches ich der Freundlichkeit der Höchster Farbwerke verdanke, der Nitrierung. — Trägt man das Dimethyl-p-anisidin in 10 Volumteile Salpetersäure (D = 1,4) ein und zwar so, daß die Temperatur 20° nicht übersteigt, so erhält man ein nitriertes Produkt, das aus Alkohol in schönen, leicht gelblichen Nadeln krystallisiert, die sich unter Einfluß des Lichtes rosa färben. Es schmilzt bei 111°—112° und wird ebenfalls und in besserer Ausbeute erhalten, wenn man Salpetersäure (D = 1,4) in eine gekühlte Dimethyl-p-anisidinlösung in 10 Teilen Eisessig in der Weise einträgt, daß die Temperatur nicht höher als auf 20° kommt. — Dieses Produkt stellt das Nitrosamin eines Dinitro-p-monomethylanisidins dar:

$$C_6H_2 . OCH_3^{(1)} . NO_2^{(?)} . NO_2^{(?)} . N(CH_3 . NO)^{(4)}.$$

0,1236 g Substanz gaben 25,6 ccm N bei 19° und 704 mm.

	Berechnet für $C_8H_8O_5N_4$:	Gefunden:
N	21,87	22,44 %.

Die Verbindung ist ziemlich löslich in heißem absolutem oder verdünntem Alkohol, sehr löslich in Essigsäure und Benzol, unlöslich in Ligroin.

In Salpetersäure (D = 1,52) gelöst, verwandelt sie sich in das entsprechende Nitramin, das sich auch bei Nitrierung von Dimethyl-p-anisidin in der Hitze bildet.

Man arbeitet unter denselben Verhältnissen wie oben, mit HNO_3 allein und nach dem Eintragen in die Salpetersäure läßt man die Temperatur von selbst steigen.

Hierauf erwärmt man im Wasserbad und endlich mit freier Flamme bis zum Verschwinden der roten Dämpfe. Das in Wasser gegossene Produkt krystallisiert aus Alkohol in weißen Blättchen vom Schmelzp. 125°. Es ist das Nitramin eines Dinitromonomethylanisidins:

$$C_6H_2 . OCH_3^{(1)} . NO_2^{(?)} . NO_2^{(?)} . N(CH_3 . NO_2)^{(4)}.$$

0,0974 g Substanz gaben 0,1290 g CO_2 und 0,0280 g H_2O.
0,1522 g Substanz gaben 28,7 ccm N bei 21,5° und 713 mm.

	Berechnet für $C_8H_8O_7N_4$:	Gefunden:
C	35,29	36,09 %
H	2,94	3,19 „
N	20,59	20,50 „.

Das in Frage stehende Nitramin krystallisiert aus Alkohol in schönen dicken, prismatischen Nadeln, die ganz leicht gelblich sind, sowie auch aus Essigsäure und Aceton, in welchem es sehr löslich ist. Es löst sich ebenfalls heiß in Benzol und ist unlöslich in Ligroin. Kocht man dieses Nitramin mit 4 Teilen Phenol, so tritt seine am Stickstoff gebundene Nitrogruppe aus und man erhält ein dinitriertes Monomethyl-p-anisidin: $C_6H_2.OCH_3.NO_2.NO_2.N(H.CH_3)$, das aus verdünnter Essigsäure in schönen prismatischen, roten Nadeln vom Schmelzp. 129° krystallisiert.

0,0456 g Substanz gaben 7,8 ccm N bei 18° und 708 mm.

	Berechnet für $C_8H_9O_5N_3$:	Gefunden:
N	18,50	18,87 %.

Diese Verbindung krystallisiert auch aus einem Benzol-ligroingemisch in schönen granatroten Prismen. Sie ist sehr löslich in Benzol, heiß etwas löslich in Wasser und in Sodalösung, heiß löslich in absolutem und verdünntem Alkohol. — Man erhält sie auch, wenn man das entsprechende Nitrosamin mit Salzsäure kocht.

In der Absicht, die Konstitution der Nitroderivate des Dimethyl-p-anisidins, welches ich beschrieb, zu bestimmen und die meines Wissens noch nicht hergestellt worden sind, versuchte ich, obenstehendes Nitramin in das Dinitroderivat des Hydrochinonmethyläthers überzuführen. Diese Umwandlung geht, allerdings mit schlechter Ausbeute, vor sich, wenn man das Nitramin während 3 Stunden mit 15 Teilen einer nur 4 prozent. Natronlauge kocht. Säuert man an und extrahiert mit Äther, so erhält man beim Verdampfen einen krystallinischen Rückstand, der nach wiederholtem Umkrystallisieren aus mit Wasser verdünntem und leicht angesäuertem Alkohol gelborange Nadeln vom Schmelzp. 102° ergibt.

Die Verbindung ist mit Wasserdampf nicht flüchtig und liefert ein Kaliumsalz, das in schönen Nadeln mit grünem Reflex krystallisiert. Durch Fällen aus ihrer Lösung in Soda mit Salzsäure, erhält man die Verbindung in schönen Nadeln

von einem leicht grünlichen Gelb. Ihre Eigenschaften entsprechen gut denjenigen eines Äthers des Dinitrohydrochinons, der von Weselsky und Benedikt[1]) beschrieben wurde. Die Konstitution dieses Äthers ist aber, nach den Berichtigungen von Beilstein (Suppl. II S. 1245) noch unbestimmt; ich habe damit begonnen, diese sowie diejenige vor anderen Nitroderivaten des Äthers festzustellen und sollen die Resultate dieser Untersuchungen später mitgeteilt werden.

Das Nitramin des Dinitro-p-monomethylanisidins schmilzt trotz häufigen Umkrystallisierens in verschiedenen Lösungsmitteln bei einer konstanten Temperatur und gibt immer, wie das Nitramin der Orthoreihe, von dem wir in unserer ersten Abhandlung sprachen, die Liebermannsche Nitrosaminreaktion.

Es wurde also auch die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf dieses Nitramin geprüft und von neuem festgestellt, daß es teilweise in das entsprechende Nitrosamin übergeführt wurde, das ich aus dem Reaktionsprodukt isolieren und identifizieren konnte. Ich erhielt es auch, sei es, daß ich das Nitramin bei gewöhnlicher Temperatur in konzentrierter Schwefelsäure löste und diese Lösung während 48 Stunden sich selbst überließ, sei es, indem ich bei niedriger Temperatur d. h. -10^0 arbeitete und nach $1\,^1/_4$ Stunden auf Eis ausgoß. Krystallisiert man das Rohprodukt aus verdünntem Alkohol, so erhält man einen Niederschlag von Blättchen, die gegen 100^0 schmelzen, und bei wiederholter Reinigung kann man das Nitrosamin vom Schmelzp. 111^0—112^0 isolieren. Es ist zu bemerken, daß das Nitramin sich in der Schwefelsäure mit feuerroter Farbe löst, die hierauf in schwach orange umschlägt, und daß das Nitrosamin sich darin farblos löst.

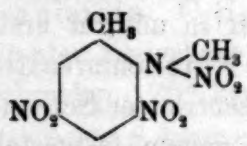
Die Tatsache, daß gewisse Nitramine die Liebermannsche Nitrosaminreaktion geben, wurde schon mehrfach erwähnt und man findet Beobachtungen über diesen Gegenstand an Nitraminen, die ausgehend von Dimethyl- und Diäthyltoluidinen hergestellt wurden, in den von Gattermann[2]), Pinnow[3]) und van Romburgh[4]) publizierten Arbeiten u. a.

---

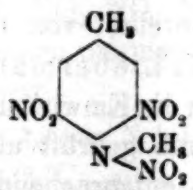
[1]) Wien. Mon. 2, 369 (1881).
[2]) Ber. 18, 1482 (1885).
[3]) Ber. 28, 3039 (1895); 30, 833 (1897).
[4]) Ber. 29, 1015 (1896).

Diese Autoren machten verschiedene Annahmen, um die Ursache der in Frage stehenden Reaktion zu erklären; aber keiner von ihnen scheint sie der Bildung des Nitrosamins selbst zugeschrieben zu haben und sie wurde meines Wissens unter den schon von mir beschriebenen Bedingungen nicht angezeigt.

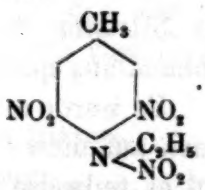
Bevor ich, wenn möglich zu einem eingehenderen Studium der Reaktion an einem der beobachteten Nitramine übergehe, erschien es mir von Interesse, noch die bekannten Nitramine, Derivate des Dimethyl- und Diäthyltoluidins, zu untersuchen. Ich stellte also durch die beschriebene Methode[1]) die folgenden Nitramine her:



Smp. = 119°—120°

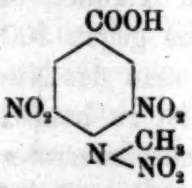


Smp. = 138°—139°

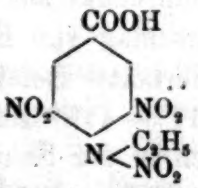


Smp. = 115°—116°.

Ich kann nur bestätigen, was die vorangehenden Autoren in bezug auf diese Herstellung angaben, indem ich immerhin beifüge, daß ich als Nebenprodukt und in kleiner Menge bei Herstellung der Nitraminderivate des p-Dimethyl- und p-Diäthyltoluidins, die Nitramine der entsprechenden Dinitrobenzoesäuren isoliert habe:



Schmelzp. = 204°.



Schmelzp. = 187°.

Ich hatte schon Gelegenheit, diese beiden Verbindungen zu beschreiben[2]), für welche ich allerdings früher den Schmelzpunkt etwas tiefer angab. Sie finden sich in den alkoholischen Mutterlaugen der Reindarstellung, und man erhält sie leicht aus dem abgeschiedenen Produkt, wenn man es in der Kälte mit einer Sodalösung behandelt und dann mit Salzsäure ausfällt.

Nachdem ich bemerkt hatte, daß die drei in Frage stehenden Nitramine fortwährend, trotz wiederholter Reinigung, welche

---

[1]) Van Romburgh, Rec. chim. **3**, 392 u. 404.

[2]) Reverdin u. de Luc, Ber. **41**, 501 (1908); **42**, 1725 (1909).

ihre Schmelzpunkte nicht änderte, die Liebermannsche Reaktion zeigten, unterwarf ich die beiden ersten der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure mit folgendem Resultat:

Löst man das o-Nitramin vom Schmelzp. 119°—120° in 5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, so steigt sie von 18°—22°, die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun und man bemerkt eine leichte Gasentwicklung. Gießt man, nachdem man das Produkt während 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überließ, auf Eis aus und reinigt durch Krystallisation aus Alkohol, dann aus verdünnter Essigsäure und von neuem aus Alkohol, so erhält man prismatische, leicht gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 93°—94°, welche die Liebermannsche Reaktion geben und durch Lösen in Salpetersäure (D = 1,52), das ursprüngliche Nitramin regenerieren. Diese Charakteristika entsprechen genau denjenigen des Dinitronitrosomonomethyl-o-toluidins,

$$C_6H_2 . CH_3 . {}^{(1)}N(NO . CH_3) . {}^{(2)}NO_2 . {}^{(3)}NO_2, {}^{(5)}$$

das von Stoermer[1]), welcher den Schmelzpunkt bei 94°—95° gefunden hatte, beschrieben ist. Ich erhielt 0,2 g dieses Produktes auf 0,9 g in Reaktion gebrachtes Nitramin. Die schwefelsauren Mutterlaugen ergaben mit Äther ausgeschüttelt eine kleine Menge in Sodalösung kalt lösliches Produkt, nach den folgenden Versuchen wahrscheinlich bestehend aus der dem Nitramin entsprechenden Carbonsäure.

Arbeitet man bei −10° und gießt auf Eis aus, nachdem man das Produkt bei dieser niedrigen Temperatur in Reaktion hielt, so konnte das entsprechende Nitrosamin nicht isoliert werden und ich bemerkte nur ein leichtes Sinken des Schmelzpunktes vom Ausgangsmaterial.

Das p-Nitramin vom Schmelzp. 138°—139° ergibt, bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelsäure gelöst und nach 48 Stunden ausgegossen, ein Produkt, das in heißem Alkohol nicht vollständig löslich ist. Diese Substanz, die ich noch näher studieren will, krystallisiert aus Nitrobenzol in schönen, verfilzten weißen Nadeln, die sich über 300° ziemlich lebhaft zersetzen. Mit 0,6 g Nitramin erhielt ich 0,2 g dieses Pro-

[1]) Ber. 31, 2584 (1898).

duktes, aber aus der filtrierten alkoholischen Lösung konnte keine Substanz identifiziert werden. Beim Wiederholen dieses Versuchs, wobei jedoch schon nach $^3/_4$ Stunden die schwefelsaure Lösung ausgegossen wurde, gewann ich eine sehr kleine Menge obenstehender Verbindung vom Schmelzpunkt über 300°, und fand zudem in den Mutterlaugen der Krystallisation, sowie in den ersten schwefelsauren Mutterlaugen eine kleine Menge von Methylnitramin der Dinitrobenzoesäure, Schmelzp. 204°:

$$C_6H_2 . COOH^{(1)} . NO_2^{(3)} . NO_2^{(5)} . N(CH_3NO_2)^{(4)}.$$

Endlich erhielt ich, bei $-10°$ arbeitend und beim Ausgießen nach einer Stunde, durch Krystallisieren aus Alkohol das Ausgangsmaterial und durch Zufüllen von Wasser zu den alkoholischen Mutterlaugen ein in Natriumcarbonatlösung teilweise lösliches Produkt, bestehend aus einer Mischung des Methylnitramines der Carbonsäure und des Nitrosamines von Dinitromonomethyltoluidin.

Letztere Verbindung, die unlöslich in der Natriumcarbonatlösung zurückbleibt, krystallisiert aus Alkohol in blaßgelben Nadeln vom Schmelzp. 127°—128° und gibt in sehr klarer Weise und sofort die Liebermannsche Reaktion. — Dieses Nitrosamin wurde schon von Gattermann[1]) mit dem Schmelzp. 125° und von Pinnow[2]) mit dem Schmelzp. 126°, ebenso von van Romburgh[3]) beschrieben.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die in Frage stehenden Nitramine unter der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure zu den entsprechenden Nitrosaminen reduziert werden, unter gleichzeitiger Bildung von Oxydationsprodukten. In einem Fall (para) konnte man das Oxydationsprodukt mit Sicherheit kennzeichnen, und im zweiten Fall (ortho) kann seine Konstitution als sehr wahrscheinlich betrachtet werden. Die Tatsache, daß die untersuchten Nitramine die Liebermannsche Reaktion geben, kann durch diese Umwandlung erklärt werden.

Ich nehme mir vor, jetzt diese Versuche mit größeren Materialmengen wiederholen zu lassen, und zwar so, daß der

---

[1]) Ber. 18, 1488 (1885). [2]) Ber. 28, 3044 (1895).
[3]) Ber. 29, 1015 (1896).

Reaktionsverlauf wenn möglich quantitativ verfolgt werden kann. Dabei sollen jene Produkte, die noch nicht mit Sicherheit identifiziert werden konnten, oder welche wegen der zu geringen in Arbeit gesetzten Substanzmengen übersehen wurden, charakterisiert werden.

Genf, Organ.-chemisches Laboratorium der Universität.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XCIV. Kondensation von Alkyloxysäureestern mit Cyaniden und Ketonen;

von

R. von Walther.

Nachfolgender Beitrag zur Chemie der Kondensationsreaktionen zwischen Säureestern und Ketonen und Cyaniden mit Hilfe von Natriumäthylat beschäftigt sich speziell mit der Umsetzung von alkylierten aromatischen Oxysäuren. Das Tatsachenmaterial ist Dissertationen einiger meiner Schüler entnommen.

---

1. H. Litter: Über Abkömmlinge der Phenoxylessigsäure.[1])

Phenoxyacetylacetophenon,

$C_6H_5O.CH_2CO.CH_2CO.C_6H_5$.

Äquimolekulare Mengen von Phenoxylessigsäureester und Acetophenon kondensieren sich mit Natriumäthylat, welches feinst pulverisiert unter guter Durchmischung zugegeben wird, unter starker Wärmeentwicklung. Durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad wird die Reaktion vervollständigt. Nach erfolgtem Auswaschen des entstandenen Natriumsalzes mit Petroläther wird dieses abgesaugt und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Mitentstandene Phenoxylessigsäure

[1]) H. Litter, Diplomarbeit, Dresden 1904.

wird durch Digerieren mit Bicarbonat entfernt. Das Phenoxyacetylacetophenon bildet weiße Nädelchen (aus Alkohol), Smp. 79°—80°.

0,1386 Subst. 0,3846 CO_2 0,0702 H_2O

$C_{16}H_{14}O_3$ f. C_{16} + 0,09 f. H_{14} + 0,12

In betreff der Analysenberechnung s. dies. Journ. [2] 82, 521 Anm.

Eisenchloridreaktion: rot (in alkoholischer Lösung). Bildet ein Kupfersalz als blaßgrünen Niederschlag (war nicht ganz analysenrein zu erhalten). Löst sich in feiner Suspension glatt in verdünntem Alkali. Beim Kochen tritt Verseifung ein unter Rückbildung von Acetophenon und Phenoxylessigsäure. Es gelang nicht, mit Phenylisocyanat ein Urethan, noch mit Benzoylchlorid und NaOH ein Benzoylderivat zu erzeugen. Oxydation mit Kaliumpermanganat ergab neben Phenoxylessigsäure auch Benzoesäure (gute Trennung beider durch CS_2 möglich).

2,5-Diphenyl-3-Phenoxymethylpyrazol,

$$C_6H_5O.CH_2—C{=}CH.C.C_6H_5$$
$$\qquad\qquad\quad |\qquad\quad \|$$
$$\qquad\quad C_6H_5.N——N$$

Die Vereinigung des Komponenten vollzieht sich bei zweistündigem Kochen in alkoholischer Lösung. Das Pyrazolderivat bildet schöne quadratische Tafeln (aus Alkohol). Smp. 88°.

0,2013 Subst. 0,5959 CO_2 0,1040 H_2O

0,1830 Subst. 14,6 ccm N bei 23° u. 756 mm Dr.

$C_{22}H_{18}ON_2$ f. C_{22} — 0,27 f. H_{18} + 0,22 f. N_2 + 0,32

Schwer löslich in kaltem Alkohol. Schwach basisch: löslich in konzentrierter Mineralsäure, mit H_2O ausfällbar.

Die Reduktion des Pyrazols mit Natrium in Alkohol führt interessanterweise unter Abspaltung von Phenol zu dem 2,5-Diphenyl-3-Methylpyrazolin vom Smp. 113°. Diese Spaltung gibt den Beweis für die oben angenommene Konstitution des Diphenylphenoxymethylpyrazols.

5-Phenyl-3-Phenoxymethylpyrazol,

$$C_6H_5OCH_2.C{=}CH.C.C_6H_5$$
$$\qquad\quad |\qquad\quad \|$$
$$\qquad\quad HN——N$$

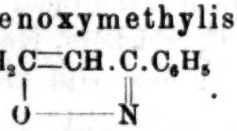
In alkoholischer Lösung des Ketons mit wäßriger Hydrazinlösung unter Kochen erhalten. Nach nötiger Konzentrie-

rung fällt das Produkt beim Stehenlassen des Ansatzes. Nädelchen (aus einer Mischung von Benzol und Ligroin), Smp. 104°.

0,2114 Subst. 0,6103 CO_2 0,1140 H_2O
0,1342 Subst. 13,9 ccm N bei 23° u. 758 mm Dr.
$C_{16}H_{14}ON_2$ f. C_{16} — 0,22 f. H_{14} + 0,39 f. N_2 + 0,4

Schwache Base, nur in konzentrierten Säuren löslich.

γ-Phenyl-α-Phenoxymethylisoxazol,



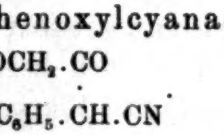
Beim Kochen des Diketons mit salzsaurem Hydroxylamin in verdünntem Alkohol erhältlich. Beim Erkalten findet Krystallisation statt. Weiße Nädelchen (aus absolutem Alkohol). Smp. 61°.

0,2055 Subst. 10,22 ccm N bei 15° u. 761 mm Dr.
$C_{16}H_{13}O_2N$ f. N + 0,25

---

2. P. Herschel: Über Kondensationen von Phenoxylessigester mit Cyaniden.[1])

α-Phenyl-γ-phenoxylcyanaceton,



Durch inniges Verreiben von äquimolekularen Mengen von Phenoxylessigester und Benzylcyanid mit feinst pulverisiertem guten Natriumäthylat ist die Umsetzung auf bequeme Art zu erzielen. Nach wiederholtem Auswaschen mit Äther wird die entstandene Natriumverbindung in 50 prozent. Essigsäure heiß aufgenommen. Beim Erkalten: weiße Blättchen. Smp. 125°—126° (durch wiederholte Umkrystallisation aus Alkohol). Ausbeute ist gut.

0,2290 Subst. 11,2 ccm N bei 21° u. 754 mm Dr.
0,1255 Subst. 0,3505 CO_2 0,0608 H_2O
$C_{16}H_{13}NO_2$ f. C_{16} — 0,33 f. H_{13} + 0,20 f. N — 0,05

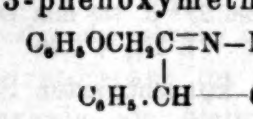
Besitzt sauere Eigenschaften, löst sich auch in NH_3. Erwärmen mit Alkalien spaltet rückwärts in die Komponenten.

---

[1]) Dissertation, Dresden 1907.

Der Versuch, durch Einschluß mit Salzsäure das Benzylphenoxylmethylketon zu gewinnen, mißlang. Auch Veresterungsversuche ergaben kein greifbares Resultat.

1,4-Diphenyl-3-phenoxymethyl-5-iminopyrazolon,



Entsteht aus dem Ketocyanid und Phenylhydrazin in Eisessiglösung durch $^1/_2$ stündiges Kochen. Die durch Wasserzusatz erzielte Ausfällung wird aus 95 prozent. Alkohol umkrystallisiert, Smp. 120°—121°.

0,1476 Subst. 16,1 ccm N bei 21° u. 753 mm Dr.

$C_{22}H_{19}N_3O$ f. N_3 — 0,01

Der Körper ist unlöslich in Alkalien, bildet ein salzsaures Salz im Pikrat und ein Platindoppelsalz. Hieraus ist der Schluß auf die Konstitution zu ziehen: das primär entstandene Phenylhydrazon ist sofort in das obige Iminopyrazolon umgelagert worden, welches somit im obigen Körper vorliegt. Gestützt wird diese Annahme dadurch, daß mit alkoholischer Salzsäure eine Umlagerung nicht mehr zu erreichen ist.[1])

Das Hydrochlorat entsteht mit konzentrierter HCl.

Das Pikrat bildet sich beim Vermischen der Eisessiglösung des Ketocyanids und Pikrinsäure. Kleine gelbe Säulen. Smp. 163° (aus Alkohol).

0,1370 Subst. 17 ccm N bei 14° u. 762 mm Dr.

$C_{28}H_{23}O_8N_6$ f. N_6 — 9,09

Das Platindoppelsalz bildet sich nach einigem Stehen in alkoholischer Lösung: kleine rotgelbe Krystalle (aus Alkohol umkrystallisiert), Smp. 192° unter Zersetzung.

0,3377 Subst. 0,0602 Pt

$(C_{22}H_{19}N_3O.HCl)_2PtCl_4$ f. Pt — 013

Das Iminopyrazolon ergibt durch Schmelzen mit Benzoesäureanhydrid bei 200° ein Benzoylderivat, Smp. 163° bis 169°, und durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat vom Smp. 174°—175°. (Beide aus Alkohol gereinigt). Analysen s. Diss., S. 20 u. 21.

[1]) Siehe hierzu dies. Journ. [2] 47, 120; 55, 139.

Im Gegensatz zu der Umsetzungsfähigkeit des α-Phenyl-γ-phenoxylcyanacetons mit Phenylhydrazin steht die Indifferenz des Ketons gegenüber Hydroxylamin: trotz Variationen der Ansätze konnten die Komponenten nicht zur Reaktion gebracht werden. Dies ist um so auffallender, als sich die Carboxylgruppe des Ketocyanids gegenüber Ammoniak und primären Aminen aktiv verhält.

α·Phenyl-β-amino-γ-phenoxycrotonsäurenitril,
$C_6H_5OCH_2.C(NH_2)=C(CN).C_6H_5$.

Wird Ammoniakgas über das Ketocyanid geleitet, welches in einem U-Rohr bei 150° im Ölbad erhitzt wird, so findet in 30 Minuten die Umsetzung unter Wasserabspaltung fast quantitativ statt. Die Schmelze ergibt nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol kleine glänzende Schüppchen. Smp. 88°—89°.

0,1447 Subst. 14 ccm N bei 15° u. 763 mm Dr.
$C_{16}H_{14}ON_2$ f. N_2 + 0,19

In Mineralsäuren unlöslich. Beim Erhitzen mit diesen wird der Körper in NH_3 und das Ketocyanid zurückgespalten. Alkalien zersetzen den Komplex in Säure, Cyanid und NH_3.

Das Anilinderivat, $C_6H_5O.CH_2C=(NC_6H_5).CH.(CN)C_6H_5$, ist durch Zusammenschmelzen des Ketocyanids mit Anilin bei 140° zu erhalten. Prismen vom Smp. 131° (aus verdünntem Alkohol). — Das p-Toluidinderivat, konform dargestellt, bildet kleine Krystalle vom Smp. 118°. — Das α-Naphthylaminderivat ist bequem durch Erhitzen der Komponenten in Eisessiglösung darstellbar. Kleine Rhomboeder vom Smp. 145°—150° (aus 95 prozent. Alkohol). Analysen dieser Körper s. Diss., S. 25—27.

Die Tatsache, daß Ammoniak und primäre Amine relativ gut reagierten, gab Veranlassung, auch Ansätze mit Harnstoff und Thioharnstoff, Guanidin, Aminoguanidin, ferner Semicarbazid usw. zu versuchen, wobei die Bildung heterocyclischer Derivate erhofft wurde. Das Ketocyanid erwies sich jedoch hierbei als indifferent. Auch das Thiosäureamid (mit Schwefelammon) konnte nicht erzielt werden. Dagegen gelang die Umsetzung zum Säureamid.

α-Phenyl-γ-phenoxylacetessigsäureamid, $C_6H_5O.CH_2CO.CH(C_6H_5).CONH_2$.

Das Ketocyanid wurde in heißem Eisessig gelöst. Nachdem man in die Lösung bis zur Sättigung Salzsäuregas eingeleitet hatte, ließ man sie verschlossen über Nacht stehen. Bisweilen war wieder ein Teil des Cyanids auskrystallisiert. Diesen brachte man wieder in Lösung, leitete aufs neue Salzsäuregas ein und ließ so lange stehen, bis alles in Lösung blieb. Beim Fällen mit Wasser schied sich ein flockiger, völlig weißer, voluminöser Niederschlag, das Säureamid, ab. Dieser wurde sorgfältig abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Aus verdünntem Alkohol wurde er mehrmals umkrystallisiert, bis man ihn analysenrein vom Smp. 151°—152° erhielt. Die Krystalle waren ganz feine Nädelchen.

Das Säureamid ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, ebenso in ätzenden Alkalien. Mit Salzsäure wird es wieder ausgefällt.

1. 0,1306 Subst. 0,3415 CO_2 0,0745 H_2O
2. 0,1388 Subst. 0,3595 CO_2 0,0745 H_2O
3. 0,1972 Subst. 9,5 ccm N bei 20° u. 754 mm Dr.
4. 0,1812 Subst. 8,5 ccm N bei 19° u. 744 mm Dr.

$C_{16}H_{15}O_3N$ f. C_{16} 1. — 0,06 2. 0,74 f. H_{15} 1. + 0,76 2. + 0,39
f. N 1. + 0,23 2. + 0,07

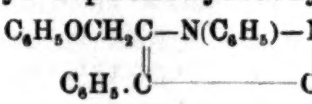
γ-Phenoxymethyl-β-phenyl-α-isoxazolon,

$$C_6H_5OCH_2.C{=}N{-}O$$
$$\quad\quad\quad

Ebensowenig wie das Ketocyanid konnte auch das Säureamid mit Harnstoff usw. in Reaktion gebracht werden.

Dagegen gelingt die Bildung eines Pyrazolons mit Phenylhydrazin.

2,4-Diphenyl-3-phenoxymethyl-5-pyrazolon,



Die Erzielung eines solchen 2,4-Diphenyl-3-phenoxymethyl-5-pyrazolons ist insofern ein unerwartetes Resultat, als in Anlehnung an die übrigen Analogien ein 1,4-Diphenylderivat hätte entstehen sollen. Die Erklärung des Vorgangs liegt darin, daß auffallenderweise nicht die Carbonylgruppe zuerst mit Phenylhydrazin reagiert, worauf dann sekundär der Pyrazolonring sich schließt, sondern daß hier der Vorgang in umgekehrter Reihenfolge statt hat und in der ersten Phase ein Hydrazid entsteht, welches sekundär in das Pyrazolonprodukt übergeht.

Molekulare Mengen von Phenylhydrazin und Säureamid sind in Eisessiglösung längere Zeit auf dem Wasserbad zu erhitzen. Die Lösung färbt sich dabei rot und scheidet nach längerem Stehen an einem kühlen Ort eine krystallinische Masse ab. Ein weiterer Teil kann mit H_2O gefällt werden. Aus Alkohol mit Tierkohle erhält man kleine farblose Nädelchen vom Smp. 145°.

0,1965 Subst. 14,0 ccm N bei 22° u. 756 mm Dr.

0,1738 Subst. 0,4912 CO_2 0,0865 H_2O

$C_{22}H_{18}O_2N_2$ f. C_{22} —0,12 f. H_{18} + 0,27 f. N_2 — 0,16

Das Pyrazolon hat ausgeprägt sauren Charakter, nicht allein in Natronlauge, sondern auch in Natriumcarbonat und sogar Bicarbonatlösung ist es löslich. Es bildet Ammon- und Silbersalz.

Das Ammonsalz ist aus Äther mit Ammoniakgas zu gewinnen. — Mit Hilfe dieses Ammonsalzes und Silbernitratlösung erhält man in kaltem Alkohol das Silbersalz in flockiger Form mit weißer Farbe.

0,0966 Subst. 0,0228 Ag

$C_{22}H_{17}O_2N_2Ag$ f. Ag — 0,45

Für die Annahme, daß in dem Körper ein 2,4-Diphenyl-3-phenoxymethyl-5-pyrazolon vorliegt, spricht die stark sauere Natur desselben, vor allem aber die Erfahrung, die bei dem später zu besprechenden p-Chlorderivat gewonnen wurde, bei welchem es nämlich gelang, das primäre Hydrazid zu fassen und dieses in das Pyrazolon überzuführen.

Kondensation des Phenoxylessigesters mit p-Chlorbenzylcyanid.

α-p-Chlorphenyl-γ-phenoxylacetessigsäurenitril, $C_6H_5OCH_2CO.CH.(C_6H_4Cl)CN$.

Das p-Chlorbenzylcyanid erwies sich für die Umsetzungen noch dankbarer als das Benzylcyanid, die Ausbeuten waren noch besser als bei diesem.

Der Verlauf der Kondensation des Phenoxylessigsäureesters mit p-Chlorbenzylcyanid ist im übrigen ganz analog wie bei Benzylcyanid. Die durch die Kondensation erzielte Natriumverbindung des Ketocyanids wird mit kochendem Eisessig gelöst. Nach längerem Stehen krystallisiert die freie Verbindung aus, die zur vollen Reinigung aus Alkohol wiederholt auskrystallisiert wird. Silberglänzende Tafeln vom Smp. 168°.

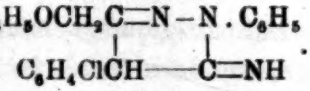
0,1937 Subst. 0,3060 CO_2 0,0477 H_2O

0,1937 Subst. 8,5 ccm N bei 11° u. 753 mm Dr.

$C_{16}H_{12}ClO_2N$ f. C_{16} — 0,43 f. H_{12} + 0,04 f. N + 0,27

Die Verbindung löst sich in Natronlauge und in Ammoniak.

1-Phenyl-4-p-chlorphenyl-3-phenoxymethyl-5-iminopyrazolon,



Aus den Komponenten in Alkohol durch Erhitzen erhältlich unter Zugabe von Natriumacetat und etwas verdünnter Essigsäure. Beim Abkühlen erscheinen derbe Kryställchen, die aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert werden müssen. Nädelchen vom Smp. 107°. Unlöslich in Natronlauge, schwer löslich in konzentrierter HCl.

0,2048 Subst. 19,4 ccm N bei 9° u. 742 mm Dr.

$C_{22}H_{16}ClON_3$ f. N_3 — 0,06

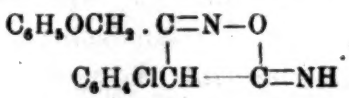
Beim Einschluß mit alkoholischer Salzsäure tritt keine Umlagerung ein, weshalb der Körper schon das stabile Pyrazolon und nicht mehr das Phenylhydrazon zu sein scheint. Auch die Bildung von Salzen und des Pikrats spricht für diese Pyrazolonnatur.

Das Hydrochlorat wurde mit alkoholischer Salzsäure erhalten: weiße büschelförmige Nadeln. — Das Pikrat zeigt den Smp. 165°. (In Eisessig dargestellt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert).

Mit Anhydriden organischer Säuren tritt leicht Acidylierung ein. Acetylderivat: Smp. 219°.

Benzoylderivat: Nädelchen vom Smp. 219° — 220°. (Analysen letzterer Produkte siehe Diss. S. 41—43.)

γ-Phenoxymethyl-β-p-chlorphenyl-α-isoxazolonimid,



Während, wie erwähnt, sich das Phenoxacetylbenzylcyanid mit salzsaurem Hydroxylamin nicht umsetzen ließ, versagte das p-Chlorderivat nicht. In alkoholischer Lösung gekocht, läßt sich die Vereinigung erzielen. Lange Nadeln (aus Alkohol), Smp. 108°.

0,2409 Subst. 19,3 ccm N bei 9° u. 743 mm Dr.

$C_{16}H_{13}ClO_2N_2$ f. N_2 + 0,09

Beim Einschluß mit Salzsäure wurde kein Hydroxylamin abgespalten. In Alkalien ist es weder kalt, noch warm löslich. Seine Konstitution ist daher auch nicht die eines Oxims, sondern des aus ihm hevorgegangenen Isoxazolonimids von obiger Annahme.

α-Phenyl-β-amino-γ-phenoxylcrotonsäurenitril,

$C_6H_5OCH_2C{=}(NH_2).C.(CN)C_6H_4Cl.$

Dies Nitril, welches in guter Ausbeute erzielt werden kann, wird wie das früher erwähnte dargestellt und gereinigt. Lange derbe Nadeln vom Smp. 132° (aus Alkohol).

0,2191 Subst. 18,3 ccm N bei 13° und 757 mm Dr.

$C_{16}H_{13}ClON_2$ f. N_2 — 0,02

Die Derivate mit Anilin und p-Toluidin sind leicht zu gewinnen. Ersteres bildet Blättchen vom Smp. 122°, letzteres kleine Tafeln vom Smp. 135°. (Beide aus Alkohol).

Die Versuche, das Säureamid darzustellen, mißlangen hier jedoch total, während sie bei dem Phenoxyacetobenzylcyanid bekanntlich befriedigend gelungen waren. Dagegen waren die Bemühungen, die Veresterung des Cyanids zu erreichen, von gutem Erfolg begleitet, während die Erzielung der Veresterung des Phenoxyacetobenzylcyanids resultatlos versucht worden war.

α-p-Chlorphenyl-γ-phenyloxylacetessigsäure-äthylester, $C_6H_5O.CH_2CO.CH(C_6H_4Cl)COOC_2H_5$.

Zur Darstellung verfährt man am besten in der Weise, daß man in eine absolut äthylalkoholische Lösung des Ketocyanids Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitet und über Nacht stehen läßt, wobei sich Chlorammon abscheidet. Man verdünnt mit Wasser und extrahiert das sich abscheidende Öl durch Ätherextraktion. Federartige Nädelchen vom Smp. 70° (aus verdünntem Alkohol).

0,1303 Subst.	0,3110 CO_2	0,0639 H_2O
$C_{18}H_{17}ClO_4$	f. C_{18} + 0,13	f. H_{17} + 0,44

Der Methylester kann in analoger Weise gewonnen werden. Nach dem Ausfällen mit Wasser wird der anfangs ölige Ester fest. Er kann aus Benzol mit Petroläther gefällt werden oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Kleine Nädelchen vom Smp. 87°.

0,1487 Subst.	0,3478 CO_2	0,0605 H_2O.
$C_{17}H_{15}ClO_4$	f. C_{17} − 0,27	f. H_{15} − 0,02

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Ester des Ketochlorcyanids führt, wie schon darauf hingewiesen wurde, nicht zur Bildung eines Phenylhydrazons und eines daraus hervorgehenden 1,4-diphenylierten Pyrazols, sondern zur Bildung eines Säurehydrazids und eines daraus resultierenden 2,4-diphenylierten Pyrazolons.

α-p-Chlorphenyl-γ-phenoxylacetessigsäurephenylhydrazid,

$$\begin{array}{l} C_6H_5OCH_2.CO \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_4ClCH.CONH.NHC_6H_5 \end{array}.$$

Werden molekulare Mengen von Ester und Phenylhydrazin in absolut alkoholischer Lösung $^1/_2$ Stunde lang zum Kochen erhitzt, so fallen beim Abkühlen kleine Krystalle aus, die in Ligroinlösung mit Tierkohle entfärbt werden können. Nädelchen vom Smp. 125°—126°.

1.	0,1250 Subst.	0,3063 CO_2	0,0603 H_2O
2.	0,1135 Subst.	0,2785 CO_2	0,0516 H_2O
3.	0,1558 Subst.	0,3800 CO_2	0,0675 H_2O
4.	0,1564 Subst.	9,5 ccm N bei 15° u. 753 mm Dr.	
5.	0,0991 Subst.	6,4 ccm N bei 18° u. 750 mm Dr.	

$C_{22}H_{19}ClO_3N_2$	f. C_{22}	1. — 0,10	2. — 0,01	3. — 0,41
	f. H_{19}	1. + 0,55	2. + 0,24	3. 0,00
	f. N_2	1. — 0,09	2. + 0,26	

Die Formel $C_{22}H_{19}ClO_3N_2$ entspricht einem Hydrazid. Daß kein Pyrazolon vorliegen kann, geht auch daraus hervor, daß der Körper weder in in Alkalien, noch in Säuren löslich ist, er ist vollkommen neutral. Die Hydrazidnatur wird auch dadurch gestützt, daß Tollensche Silberlösung beim Kochen reduziert wird. Dieses Hydrazid geht nun durch Behandlung mit alkoholischer Natronlösung leicht über in das zugehörige saure

2-Phenyl-4-p-chlorphenyl-3-phenoxymethyl-5-pyrazolon,

$$\begin{array}{l} C_6H_5OCH_2.C—N.(C_6H_5)NH \\ \qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_4Cl.C\text{———————}C{=}O \end{array}.$$

Wird nämlich das Säurehydrazid vom Smp. 125°—128° in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung nach dem Abkühlen mit verdünnter Natronlauge versetzt, so bleibt diese auch beim starken Verdünnen mit Wasser vollkommen klar Erst auf Zusatz von Säure fällt ein weißer Niederschlag aus. Kleine glänzende Prismen vom Smp. 166° (aus Alkohol).

0,1261 Subst.	0,3255 CO_2	0,0530 H_2O
$C_{22}H_{17}ClO_2N_2$	f. C_{22} + 0,27	f. H + 0,09

Das Pyrazolon ist von ausgeprägt saurem Charakter: es löst sich sogar in Bicarbonatlösung. Es verhält sich also genau so wie das früher beschriebene Pyrazolon aus dem α-Phenyl-γ-phenoxylacetessigsäureamid und Phenylhydrazin, nämlich das 2,4-Diphenyl-3-phenoxymethyl-5-pyrazolon.

Es vermag gleichfalls ein Ammoniumsalz und ein Silbersalz in guter Weise zu bilden.

Die Karlsruher Chemiker-Versammlung im Jahre 1860;

von

E. v. Meyer.

Für den September 1911 rüstet sich Karlsruhe zum Empfang der Naturforscher-Versammlung, an der gewiß eine große Zahl Chemiker teilnehmen wird. Vor etwas mehr, als 50 Jahren, im September 1860, sah die badische Hauptstadt in ihren Mauern eine Chemiker-Versammlung[1]), wie eine solche im Hinblick auf die Bedeutung der zur Beratung stehenden Fragen und auf die wissenschaftliche Stellung der Teilnehmer weder vorher noch später zusammengekommen ist.

Wie in jener Zeit, vor 50 Jahren, die Lehrmeinungen über die Größe der Atomgewichte — um diese Hauptfrage handelte es sich — beschaffen waren, und in welchem Maße die genannte Versammlung zur Klärung der Sachlage mitgewirkt und eine Verständigung angebahnt hat, das darzulegen, ist Zweck der folgenden Blätter.

---

[1]) Lothar Meyer hat in Anmerkungen zu der von ihm herausgegebenen Schrift Cannizzaros „Sunto di un corso di filosofia chimica“ in Ostwalds Klassikern Nr. 30 (1891) aus eigener Erinnerung wichtige Mitteilungen über die Karlsruher Tagung gemacht. Eingehend hat darüber, auf Grund der Protokolle, Carl Engler in der Festschrift der Technischen Hochschule Karlsruhe zum 40. Regierungsjubiläum des Großherzogs Friedrich von Baden (1892) berichtet. Ich spreche dem verehrten Kollegen für Überlassung dieser Schrift und für andere Notizen besten Dank aus.

Die alte Generation der Chemiker ist mit der Entwickelung der damals brennenden Frage nach der Größe der Atomgewichte vertraut, da sie in ihrer Jugend den Kampf der Gegensätze miterlebt oder wenigstens seine Nachwirkungen noch verspürt hat. Die junge Generation dagegen steht zum großen Teil gleichgültig jenen Streitfragen gegenüber, die geradezu Lebensfragen der Chemie gewesen sind.

Ein Rückblick in die Zeit vor 50 Jahren ist daher wohl berechtigt, wird auch den älteren Vertretern unserer Wissenschaft willkommen sein.

Im Jahre 1860 herrschte im Bereiche der Atomgewichte, die man jetzt als eindeutige Größen zu betrachten gewohnt ist, vollständige Anarchie. Sucht man nach der Ursache solcher Zersplitterung der Ansichten über diese Werte, so lehrt uns die Entwickelung der Chemie in den vorausgehenden fünf Jahrzehnten, daß viele Umstände dabei mitgewirkt haben.

Berzelius hat stets als seine Lebensaufgabe die möglichst sichere Feststellung der relativen Atomgewichte betrachtet. Die Daltonschen Werte erkannte er als analytisch sehr ungenau ermittelt, und auch die Grundsätze, von denen ausgehend der Begründer der Atomtheorie die Atomgewichte zu bestimmen versucht hatte, verwarf er als ungenügend, so daß er sich genötigt sah, an Stelle der einfachsten Daltonschen Werte häufig Vielfache zu setzen. Bei der Wahl fraglicher Werte wußte Berzelius mit großem Scharfblick und seltenem Feingefühl alle damals zugänglichen Hilfsmittel zur Bestimmung der Atomgewichte zu benutzen, so die Analogie im chemischen Verhalten, die Gasdichte, die Isomorphie, die spezifische Wärme der Elemente.

Schon im Jahre 1820, noch vollkommener 1826 war der schwedische Meister im Stande, die Atomgewichte der meisten Elemente eindeutig so festzustellen, wie sie heute — bis auf wenige Elemente, für die er infolge unrichtiger theoretischer Voraussetzungen andere Werte annahm — als richtig anerkannt sind.

Schon im Laufe der folgenden Jahre erfuhr das Lehrgebäude von Berzelius heftigste Angriffe; besonders Dumas

erschütterte durch seine, aus anormalen Dampfdichten abgeleiteten Atomgewichte (für Quecksilber, Schwefel, Phosphor, Arsen) das ebenso wohl begründete, wie geordnete System des schwedischen Chemikers. Die von Dumas u. A. dagegen erhobenen Einwände hatten den bedauerlichen Erfolg, daß viele und gerade bedeutende Forscher unter L. Gmelins Führung zu den Äquivalenten oder Verbindungsgewichten zurückkehrten, lediglich um statt der in Verwirrung geratenen Atomwerte die einfachsten Verhältniszahlen einzusetzen. Sie nahmen also für einen beträchtlichen Teil der Elemente, z. B. für Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel, für die Erdmetalle u. a., die halben Werte an: ein Rückschritt, der tief einschneidende Folgen hatte.

Die Verwirrung, die dadurch entstand, wurde bald infolge der Einführung durchstrichener Atomzeichen vermehrt. Leider war Berzelius selbst, ohne die ungünstigen Wirkungen seines Vorschlages, solche Symbole zu gebrauchen, vorauszusehen, an der nun einbrechenden Unordnung Schuld. Er nahm für den Wasserstoff, die Halogene, die Elemente der Stickstoffgruppe, für manche Metalle, später auch für Kohlenstoff an, daß sie „in der Regel als Doppelatome“ in ihren Verbindungen enthalten seien, und gebrauchte, um dies auszudrücken, durchstrichene Atomzeichen; nach dieser Hypothese schrieb er die Formel des Wassers nicht mehr, wie früher: H_2O, sondern $\overline{H}O$, die des Phosphorsäureanhydrids nicht P_2O_5, sondern $\overline{P}O_5$, statt Cl_2O_7 $\overline{Cl}O_7$ u. a. m.

So kam es, daß die Formeln der, obige Elemente enthaltenden Verbindungen, bis auf den Querstrich, den Äquivalentformeln gleich waren. Nun wurde bald der, vielen Chemikern, auch wohl den Druckereien lästige Querstrich fortgelassen, und in den chemischen Abhandlungen des fünften und sechsten Jahrzehntes herrschten die Gmelinschen Formeln vor.

Für Berzelius war und blieb Sauerstoff mit dem Atomgewicht 16 die feste Einheit, nach der die Größe des übrigen Atomgewichtes gemessen werden sollte; für die Anhänger der Äquivalentformeln war Wasserstoff (= 1) die Einheit (die Elemente Sauerstoff, Schwefel, Kohlenstoff erhielten halbe Werte, 8, 16, 6, und anderen erging es ebenso).

Blomstrand kennzeichnet in seiner „Chemie der Jetztzeit", S. 27 den damit eingetretenen Rückschritt mit folgenden treffenden Worten:

„Diese fehlerhafte Darstellung war ohne Frage die fast alleinige Ursache, daß die Atomtheorie von Berzelius von Anfang an so wenig Eingang fand; sie lähmte, wie eine hemmende Fessel, die freie Entwickelung derselben und führte nach und nach eine eigentümliche Verwirrung hinsichtlich der chemischen Grundbegriffe herbei, indem allmählich der Unterschied zwischen Atomgewicht und Äquivalent beinahe verwischt wurde, bis zuletzt die Volumatomgewichte und die ganze Atomtheorie von Berzelius bei der großen Mehrzahl der Chemiker seiner Schule in eine so gut wie vollkommene Vergessenheit gerieten."

Nach dem Tode von Berzelius (1848) verwischte sich der Unterschied zwischen seinen Formeln und den Gmelinschen mehr und mehr. Das von ihm mühsam errichtete Atomgewichts-System war von den meisten um das Jahr 1850 verlassen. Inzwischen hatten jugendliche Geister, Laurent und Gerhardt an der Spitze, die Bedeutung des Avogadroschen Lehrsatzes erkannt und versucht, auf dieser Grundlage die besonders in Unordnung geratenen Formeln der organischen Verbindungen einheitlich zu gestalten. Dabei mußten sich für die namentlich in Betracht kommenden Elemente, Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel die alten Berzelianischen Atomgewichte ergeben. — Für diese vermeintliche Neuerung traten um das Jahr 1858 mit größtem Eifer drei jugendliche Forscher ein: Cannizzaro, Kekulé und Wurtz.

Der Gedanke einer streng einheitlichen Ordnung der Atomgewichte war mit überraschender Klarheit von Cannizzaro in einer 1858 erschienenen, damals fast unbekannt gebliebenen Schrift „*Sunto di un corso di filosofia chimica*" (s. Anm. S. 182) entwickelt worden. Sie hat im Verein mit den Verhandlungen der Karlsruher Tagung (1860), sowie mit dem vorher schon begonnenen Lehrbuche Kekulés mittelbar und unmittelbar wohl am meisten dazu beigetragen, daß allmählich die erstrebte Einheit erreicht worden ist.

Kekulé hatte zuerst im Herbst 1859 die Einberufung einer Chemiker-Versammlung angeregt; Weltzien (Karls-

ruhe) und Wurtz stimmten lebhaft zu, und so kam ein Aufruf[1]) zu Stande, der — von bedeutenden, verschiedenen Nationen angehörenden Forschern unterzeichnet — unter ausführlicher Begründung des Zweckes eine europäische Chemiker-Versammlung nach Karlsruhe berief.

Als die zu beratenden Hauptpunkte wurden in diesem Aufrufe bezeichnet: „Präzisere Definition der durch die Ausdrücke: Atom, Molekül, Äquivalent, Atomigkeit, Basizität usw. bezeichneten Begriffe. Untersuchung über das wahre Äquivalent der Körper und ihre Formeln. Anbahnung einer gleichmäßigen Bezeichnung und einer rationelleren Nomenklatur."

Als wichtigstes Ergebnis erhoffte man nach Einigung über diese Fragen eine einheitliche Formulierung der Verbindungen auf Grund bestimmt anerkannter, eindeutiger Atomgewichte.

Die Namen der etwa 140 Chemiker[2]), die sich am 3. September 1860 im Ständehause zu Karlsruhe zusammenfanden, lassen erkennen, welche Summe von geistigen Kräften am Werke gewesen sind. Freilich fehlten gerade von hervorragendsten Forschern, die den Aufruf unterzeichnet hatten, manche: z. B. von Älteren Liebig, Wöhler, Mitscherlich, Peligot, Balard, Pelouze, Piria, von Jüngeren A. W. Hofmann, Frankland, Regnault, Williamson. Von den Teilnehmern sind jetzt nur wenige noch am Leben: A. v. Baeyer, A. Lieben, W. Odling, H. Roscoe.

---

[1]) Abgedruckt in Englers Abhandlung S. 16 (zitiert nach dem Sonderabdruck).

[2]) Davon, außer den oben genannten drei Chemikern, Deutsche: Ad. Baeyer, Beilstein, Bunsen, Erdmann, Erlenmeyer, Fehling, R. Fresenius, Hlasiwetz, Knop, Kolbe, Kopp, Landolt, Lieben, Loth. Meyer, v. Pebal, Scherer, Strecker, Will, Wislicenus.

Aus Frankreich: Boussingault, Dumas, C. Friedel, Schützenberger, P. Thenard, Wurtz.

Aus England: Guthrie, Odling, H. Roscoe, Wanklyn.

Aus Belgien: Stas.

Aus Italien: Cannizzaro, Pavesi.

Aus der Schweiz: Marignac, H. Schiff.

Aus Schweden: Blomstrand.

Aus Rußland: Mendelejeff, Schischkoff, Zinin.

An dem 3., 4. und 5. September fanden außer langwierigen Kommissionsberatungen drei längere Sitzungen statt, in denen Weltzien, Boussingault, Dumas (statt des zuerst dazu bestimmten H. Kopp) den Vorsitz führten. Der Erfolg der Tagung, die ihr besonderes Gepräge durch ausführliche, temperamentvolle Vorträge von Kekulé und von Cannizzaro erhielt, entsprach nicht sofort den gehegten Hoffnungen auf einheitliche Gestaltung der Atomgewichte. — Daß man sich über diese Hauptfrage nicht einigen konnte, lag wohl — abgesehen von der damals noch herrschenden Verwirrung der Sachlage — daran, daß man versäumt hatte, gleich bei Beginn der Verhandlungen ganz bestimmte Fragen zur Besprechung und zur Beantwortung vorzulegen. Es mußte daher zuerst eine Kommission (von 9 Mitgliedern) gewählt werden, die solche Fragen zu beraten und zu formulieren hatte.

Dadurch, daß diese Kommission sich durch Zuwahlen nach und nach stark vergrößerte, wurden die Meinungsverschiedenheiten verstärkt und in vielen ergebnislosen Reden zum Ausdruck gebracht. Immerhin einigte man sich über folgende, der zweiten am 4. September stattfindenden Versammlung vorzulegende Fragen:[1])

1. „Soll ein Unterschied zwischen den Ausdrücken Molekül und Atom gemacht werden, derart, daß man Moleküle die kleinsten Teile der Körper nennt, die in chemische Reaktion treten oder aus einer solchen hervorgehen, und die in Bezug auf physikalische Eigenschaften miteinander vergleichbar sind, dagegen Atome die kleinsten Teilchen der Körper, welche in den Molekülen enthalten sind?

2. Kann vielleicht der Ausdruck „zusammengesetztes Atom“ (atome composé) unterdrückt und an die Stelle desselben der Ausdruck „Radikal“ oder „Rest“ (residu) gesetzt werden?“

An diese Fragen schloß sich der Leitsatz:

„Der Äquivalentbegriff ist empirisch und unabhängig von den Begriffen Molekül und Atom.“

Abgesehen von der ungenügenden Vorbereitung der Verhandlungen und von den durch gewichtige Stimme vertretenen

[1]) Engler, a. a. O. S. 19.

Gegensätzen mag auch das ungestüme Auftreten, das draufgängerische Wesen der jüngeren Forscher[1]) die Ältern verletzt haben. So viel Richtiges von Kekulé, Odling, besonders von Cannizzaro zu Gunsten der einheitlichen Atomgewichte und über deren Verhältnis zu den Äquivalenten gesagt worden war, als Endergebnis der Verhandlungen gaben H. Kopp und O. L. Erdmann die Auffassung kund, daß man über wissenschaftliche Fragen nicht abstimmen könne, sondern jedem einzelnen Forscher seine volle Freiheit lassen müsse.

Damals war also die Zeit eines vollen Verständnisses für die von Cannizzaro klar entwickelten Anschauungen über die Größe der Atomgewichte noch nicht gekommen. Denn statt die im Einklang mit Avogadros Theorie und anderen Tatsachen stehenden Werte ohne Einschränkung einzuführen, wurde am Schlusse der Verhandlungen der kaum erwartete Beschluß gefaßt: „Der Kongreß spricht den Wunsch aus, daß in der Chemie fernerhin für die Atome, deren Atomgewichte gegen die bisher gebräuchlichen verdoppelt wurden, durchstrichene Symbole angewendet werden mögen."

In der nächsten Zeit wurde diesem Wunsche nur von einem Teile der Chemiker entsprochen, so daß neben den ‚atomistischen" die Äquivalentformeln in Kraft blieben.

Autoren, die zuerst die durchstrichenen Zeichen gebrauchten, ließen sie nach einiger Zeit fort, z. B. Ad. Strecker, der in Karlsruhe die Ansicht Cannizzaros teilte; sie schrieben also wieder HO statt H_2O, PO_5 statt P_2O_5 usw. — Allmählich aber zeigten sich doch die Wirkungen der Darlegungen Cannizzaros, dessen oben genannte Schrift am Schlusse der Karlsruher Tagung den Teilnehmern überreicht wurde; das Kekulésche Lehrbuch begann auch in diesem Sinne zu wirken.

Lothar Meyer schildert (a. a. O. S. 59) lebhaft den Eindruck, den jene Schrift auf ihn gemacht hat; er hat dann in der 1. Auflage seines Werkes „Moderne Theorien der Chemie" (1864) wesentlich zum Durchdringen dieser Ansichten

[1]) Eine Karikatur Kekulés, die um jene Zeit entstand und den jungen Forscher mit Riesenhaupte und zartem Körpergestell in eigenartiger Umgebung zeigt, mag eine Folgeerscheinung seines anspruchsvollen Auftretens gewesen sein.

beigetragen. Er bemerkt ganz richtig: „Mehr und mehr traten die alten Berzeliusschen Atomgewichte wieder in ihr Recht."

Gegen Ende der 60er Jahre verschwanden mit wenigen Ausnahmen, die sich bei Vertretern der anorganischen und analytischen Chemie fanden, die Gmelinschen Äquivalentformeln. Die Entwickelung des periodischen Systems der Elemente dnrch Lothar Meyer und Mendelejeff wurde erst infolge der Anerkennung der jetzt gültigen Atomgewichte möglich.

Zum Schlusse noch eine Bemerkung in geschichtlicher Richtung: Die Führer der oben geschilderten, nach langem Ringen siegreichen Bewegung, namentlich Kekulé und vor ihm Dumas, Laurent, Gerhardt haben die unschätzbaren Verdienste von Berzelius und die Ausbildung des jetzigen Atomgewichtsystems nicht richtig gewürdigt. Der Mangel an historischem Sinne und an dem mit diesem verknüpften Gerechtigkeitsgefühle ist nicht allein in diesem Falle bemerklich. Daß z. B. Kekulé in der ausführlichen Darstellung der Entwickelung der organischen Chemie (Lehrbuch, I. Band) Frankland gar nicht erwähnt, erscheint fast als eine absichtliche Unterlassung, da offenkundig sein Einfluß auf die organische Chemie und auf Kekulé selbst so tiefgreifend gewesen ist, daß niemand an ihm stillschweigend vorübergehen konnte.

Es ist dringend zu wünschen, daß die heutige chemische Jugend sich liebevoll, ohne Vorurteil, dem Studium der Entwickelung der Chemie widme; denn „die Geschichte einer Wissenschaft ist diese selbst".

Dresden, Anfang Januar 1911.

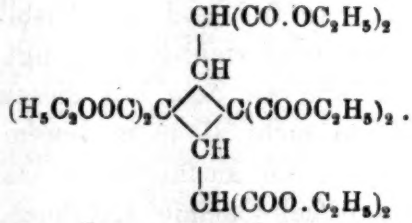
Spektralphotographische Untersuchung der Guthzeitschen Cyclobutanderivate;

von

Erich Hartmann.

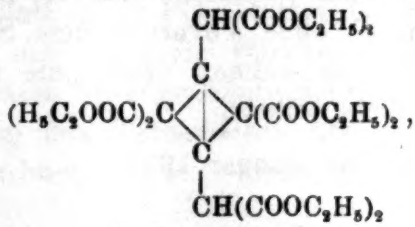
(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig.)

Durch Polymerisation des Dicarboxylglutaconsäureäthylesters hatte Guthzeit zwei gesättigte Ester von der empirischen Zusammensetzung $C_{30}H_{44}O_{16}$ erhalten, die auf Grund der chemischen Untersuchung[1]) als stereoisomere Verbindungen bezeichnet werden mußten und denen folgende Formel zugeschrieben wurde:



Smp. 103° und 88°

Später wurde ein dritter Ester erhalten durch Behandeln von Natriumdicarboxylglutaconsäureäthylester mit Jod in indifferenten Mitteln[2]), dem die empirische Formel $C_{30}H_{42}O_{16}$ zukam, und der durch folgende Formel charakterisiert wurde:



Smp. 86°.

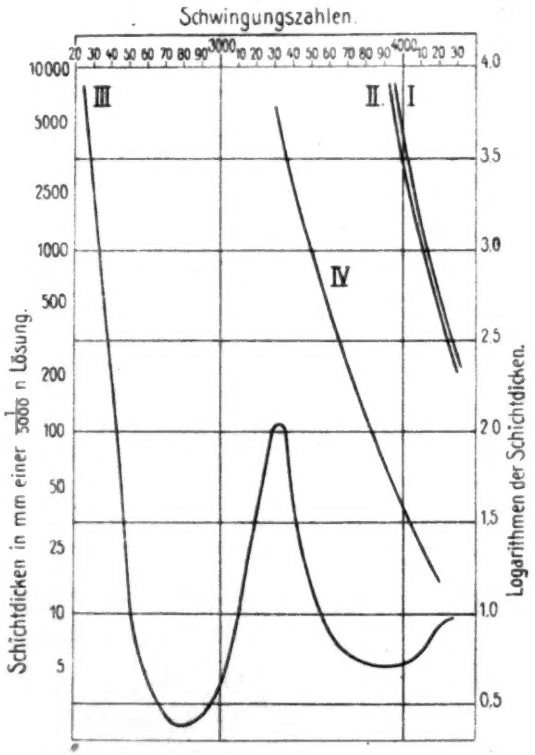
Von diesen drei Estern konnten chemisch nur die Seitenketten und Carboxäthylgruppen einwandfrei nachgewiesen werden, der Ring selbst entzog sich allen Reaktionen; denn bei den beiden erstgenannten Estern spaltete er leicht auf, wobei die Verbindung sich wieder depolymerisierte, und für den

[1]) Guthzeit, Weiss u. Schäfer, dies. Journ. [2] 80, 393 (1909).
[2]) Guthzeit u. Hartmann, dies. Journ. [2] 81, 329 (1910).

dritten Ester, Smp. 86°, fehlte zum Ziehen eines Vergleiches jede Analogie.

Es wurde daher versucht, durch Aufnahme ultravioletter Absorptionsspektren einen weiteren Einblick in die Struktur dieser Ester zu gewinnen. Dann mußte — sollten die aus dem chemischen Verhalten abgeleiteten Formeln richtig sein — die beiden isomeren Ester ein sehr ähnliches optisches Verhalten zeigen und der Ester $C_{30}H_{42}O_{16}$ stärker absorbieren, als die Ester $C_{30}H_{44}O_{16}$. Gleichzeitig sollte das Verhalten gegen Alkali nochmals geprüft werden. — Die Bedingungen, unter denen gearbeitet wurde, sind die gleichen wie für die Untersuchungen des von Hantzsch kürzlich publizierten Acetessigesters.[1])

Fig. 1.

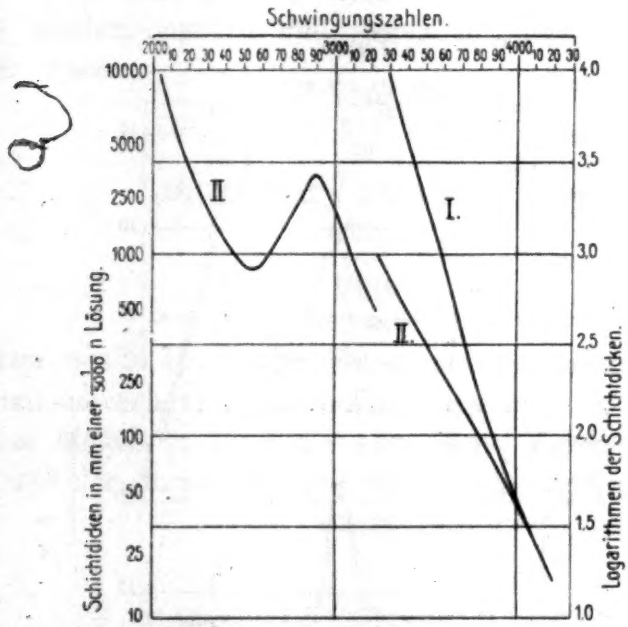


Auf Fig. 1 zeigt Kurve I das Absorptionsspektrum des Esters $C_{30}H_{44}O_{16}$, Smp. 103°, Kurve II des Esters $C_{30}H_{44}O_{16}$, Smp. 88°, in absolut alkoholischen Lösungen. Kurve III zeigt das Absorptionsspektrum des mit der berechneten Menge

[1]) Ber. 43, 3049 (1910).

Alkali versetzten 103°- und 88°-Esters (absol. Alkoh.-Lösung + 2 Mol. $NaO\text{-}C_2H_5$) eine ganz charakteristische Kurve, die stets erhalten wird, ganz gleich, ob man eine $^1/_{50}$ n- oder $^1/_{5000}$ n-Lösung bei 20° oder bei 0° mit Alkali versetzt. Die gleiche Kurve erhält man auch, wenn man eine alkoholische Lösung von Natriumdicarboxyglutaconsäureäthylester entsprechender Konzentration (d. h. $^2/_{50}$, $^2/_{500}$, $^2/_{5000}$ n) photographiert. Säuert man nun die Alkalilösungen, sowohl die des 103°- und 88°-Esters, als auch die des Dicarboxylglutaconsäureesters an, so erhält man in allen Fällen das in Kurve IV wiedergegebene Absorptionsspektrum des freien Dicarboxylglutaconsäureesters.

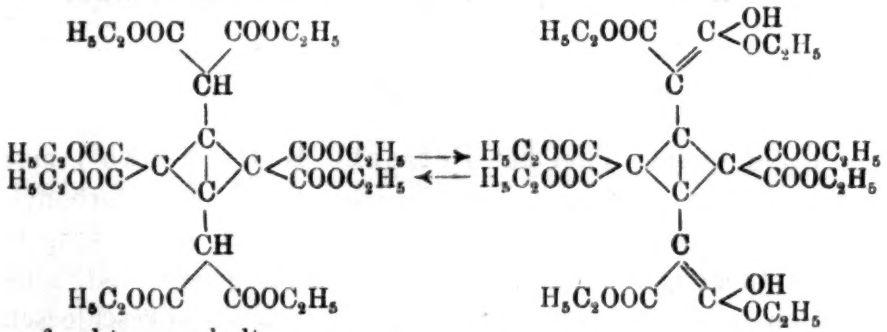
Fig. 2.



Eine weit stärkere Absorption als die beiden genannten Ester zeigt der als Bicyclo-[0,1,1]-butanoctocarbonsäureäthylester bezeichnete Ester, $C_{30}H_{42}O_{16}$, Figur 2, Kurve I. Dies spricht vollständig zu Gunsten der aufgestellten Formel; denn nach den bisherigen Beobachtungen wird bei Abspaltung zweier Wasserstoffatome und dadurch bedingtem Eintritt einer weiteren Bindung die Absorption im allgemeinen stärker.

Versetzt man die absolut-alkoholischen Lösungen dieses Esters mit der berechneten Menge Natriumäthylat (2 Mol.), so erhält man die Kurve II (Fig. 2), nach dem Ansäuern die

ursprüngliche Kurve I zurück, ein Beweis, daß durch das Alkali nur ein vorübergehender Zustand des Moleküls herbeigeführt wurde und keine tiefer greifende Veränderung stattfand, wie bei den Estern $C_{30}H_{44}O_{16}$. Das Natriumsalz des 86°-Esters zeigt analog dem Natriumdicarboxylglutaconsäureester selektive Absorption, eine Erscheinung, die bei den Metallverbindungen der Stoffe zu beobachten ist, die in Keto-Enol-Form auftreten können. Es ist also die auch bereits aufgestellte Formel:



aufrecht zu erhalten.

Auf eine weitere Besprechung der Kurven soll verzichtet werden, umsomehr, als diese optische Untersuchung lediglich den Zweck verfolgt, die auf chemischem Wege gefundenen Resultate zu prüfen, da diese interessanten Vierringderivate sich weiteren chemischen Reaktionen entzogen. Es sei daher nur auf die interessanten Untersuchungen von Baly und Desch[1]) und Hantzsch[2]) hingewiesen.

Es wurde also gefunden:

I. Die beiden Cyclobutanester $C_{30}H_{44}O_{16}$, Smp. 103° und 88°, die ihres chemisch gleichartigen Verhaltens wegen als cis-trans-Isomere aufgefaßt werden mußten, verhalten sich auch optisch völlig identisch.

Die durch den Einfluß von Alkali beobachtete Aufspaltung der Vierringe verläuft auch bei 0° und starker Verdünnung quantitativ und momentan.

II. Bei dem Bicyclo-[0,1,1]-butanoctocarbonsäureester, Smp. 86°, macht sich optisch das Vorhandensein einer weiter-

[1]) Journ. chem. Soc. **85**, 1029 (1904); **87**, 766 (1906); Z. phys. Chem. **55**, 485.

[2]) Ber. **43**, 3049 (1910).

gehenden Verkettung der vier Ringkohlenstoffatome bemerkbar, die bisher auf Grund der chemischen Untersuchung angenommen werden mußte, aber nicht bewiesen werden konnte.

Alkali wirkt nicht zerstörend auf den Ring, sondern bildet ein Estersalz, wie auch schon chemisch gezeigt wurde.

Über die Carbonylgruppe in statu nascendi;

von

A. W. Stewart.

Unter diesem Titel hat Petrenko-Kritschenko[1]) eine Kritik meiner Ansichten über die Reaktionen der Carbonylgruppe veröffentlicht; und da er augenscheinlich meine jüngste Veröffentlichung auf diesem Gebiete[2]) nicht gelesen hat, sehe ich mich gezwungen, eine Streitfrage, die ich als abgeschlossen betrachtet habe, wieder zu berühren.

Petrenko-Kritschenko wirft mir einmal vor, daß nach meiner Ansicht Enolisierung immer stattfinden könne, um eine Ketonreaktion im Gang zu bringen; aus den Reaktionen der Carbonylgruppe des Benzophenons und des Benzaldehyds zieht er den Schluß, daß die Hypothese der naszierenden Carbonylgruppe fehlgeschlagen sei. Sodann behauptet er, daß meine Ansichten nicht auf die cyclischen Amine, die eine höhere Reaktionsfähigkeit als die aliphatischen Amine zeigen, übertragen werden können.

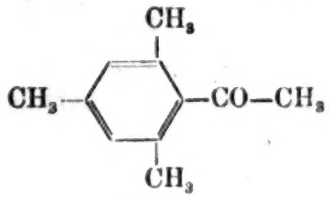
In bezug auf die Hauptfrage möchte ich gern betonen, daß ich in keiner Weise die bequeme Hypothese der sterischen Hinderung verwerfe. Manchmal gibt uns diese Hypothese einen klaren Begriff von den Hinderungen, die bei einigen Reaktionen wirksam sind und zwar in Fällen, wo die Stammsubstanz gewissen Reaktionen unterzogen werden kann, die Derivate aber diese Reaktionen nicht erleiden. Selbst wenn wir aber diese Hypothese (solange sie anwendbar erscheint) annehmen müssen,

---

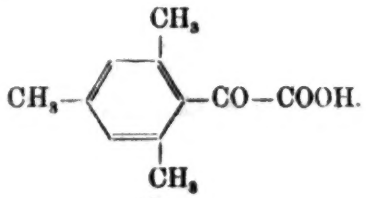
[1]) Dies. Journ. [2] 81, 314.

[2]) Stewart, Recent Advances in Organic Chemistry, London 1908, S. 242 ff.

kann man unmöglich die Tatsache unbeachtet lassen, daß verschiedene Reaktionen nicht im Einklang mit der sterischen Hypothese stehen. Zum Beispiel möchte ich Acetylmesitylen (I) und Mesitylglyoxylsäure (II) anführen.[1]) Ersteres gibt mit Phenylhydrazin kein Hydrazon, während Mesitylglyoxylsäure sich leicht mit Phenylhydrazin verbindet.



(I)



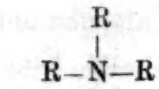
(II)

Wenn die Hypothese der sterischen Hinderung richtig wäre, so müßte die Carboxylgruppe einen größeren Widerstand als die Methylgruppe gegen die Hydrazonbildung ausüben. Es ist also klar, daß wir hier mit einem unbekannten, neuen Einfluß zu tun haben.

Erforschen wir die Faktoren, welche die Reaktionen beeinflussen, so ist klar, daß zwei in der Hauptsache maßgebend sind: 1. die sterische Hinderung, und 2. die Reaktionsfähigkeit der Gruppen, die an den Reaktionen teilnehmen. Überwiegt der erste, dann werden wir Resultate erhalten, die mit den sterischen Ansichten im Einklang stehen. Überwiegt die Reaktionsfähigkeit, und treten die sterischen Faktoren in den Hintergrund, so müssen wir zu einer anderen Hypothese Zuflucht nehmen, die eine Erklärung der abnormen Reaktionen der betreffenden Gruppen geben kann.

In dem Fall der cyclischen Ketone und Amine können wir die beobachteten Phänomene durch eine einfache Annahme der sterischen Hinderung erklären, und in diesem Fall können wir wohl annehmen, daß der zweite Faktor von dem ersten zurückgedrängt ist. Im Gegenteil zeigt die Carbonylgruppe zuweilen Reaktionen, die vom Standpunkt der sterischen Voraussetzung abnorm sind; und daher darf man wohl annehmen, daß in diesen Fällen der zweite Faktor den ersten überwiegt. Wir sind also berechtigt, einen Unterschied zwischen den Reaktionen der Carbonylgruppe und den Reaktionen der Gruppe

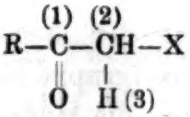
[1]) Baum, Ber. 28, 3207; V. Meyer, Ber. 29, 835.



zu ziehen, wenigstens bis man abnorme Reaktionen auch bei den Aminen aufgefunden hat.

Seitdem ich, in Gemeinschaft mit Herrn Baly, den Begriff der „naszierenden Carbonylgruppe" vorschlug, habe ich meine Ansichten etwas modifiziert, um sie leichter verständlich zu machen; und da diese neuen Ansichten nur in einem meiner Bücher (a. a. O.) veröffentlicht sind, scheint es nicht überflüssig, sie hier wiederzugeben.

Ziehen wir die Gruppe



in Betracht, so wird klar, daß die Affinität des Atoms (1) zum Teil auf die Gruppe R, zum Teil auf das Kohlenstoffatom (2) verwendet ist. Die übrige Affinität dient zur Sättigung des Sauerstoffatoms. Die Affinität des Kohlenstoffatoms (2) verteilt sich zwischen dem Kohlenstoffatom (1), der Gruppe X und dem Wasserstoffatom. Da nun eine Beziehung zwischen dem Wasserstoffatom (3) und dem Sauerstoffatom existiert, so wird ein Teil der Affinität dieser zwei Atome zu gegenseitiger Anziehung verbraucht, und je mehr tautomer die Verbindung ist, desto mehr Affinität muß in dieser Weise verbraucht werden.

Von diesem Standpunkt aus stellt man sich das Molekül als ein geschlossenes System vor, in dem die Affinitäten der verschiedenen Atome sich gegenseitig ausgleichen. Zieht man aber die intramolekularen Schwingungen der verschiedenen Atome in Betracht, so werden die Phänomene sich ganz anders gestalten. Es liegt auf der Hand, daß der Einfluß, den das Wasserstoffatom auf das Sauerstoffatom ausüben kann, nicht immer konstant, sondern nach der gegenseitigen Entfernung der zwei Atome veränderlich ist. Nehmen wir an, daß die Atome in einem Molekül in geschlossenen Bahnen um Zentra, die gegenseitig fixiert sind, schwingen, so wird klar, daß das Wasserstoffatom sich bald dem Sauerstoffatom nähert, sich bald davon entfernt. Jede Annäherung zwingt zu einer

Änderung der Affinität der zwei Atome, und eine zweite Änderung findet statt, wenn die Atome sich voneinander entfernen. In dieser Änderung der Affinität glaube ich die Ursache der chemischen Aktivität der Verbindung erkennen zu müssen. Hat man ein stabiles System von Kräften, so wird die Einführung eines neuen Faktors recht schwer; doch wenn das System im unbeständigen Gleichgewichte ist, oder ein fortwährend sich umlagerndes Gleichgewicht vorstellt, so wird es viel leichter verändert werden.

Da nun in den tautomeren Verbindungen die Wasserstoff- und Sauerstoffatome gegenseitig einen großen Einfluß ausüben, so wird natürlich diese Umlagerung der Affinität viel deutlicher zum Ausdruck kommen, als in dem Fall von Aceton, dessen Wasserstoffatome nur wenig labil sind; und wenn man die Acetonwasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt, so wird der mögliche Einfluß auf das Sauerstoffatom noch weiter abgeschwächt; werden drei Wasserstoffatome des Acetons durch Methyl ersetzt, so wird die Reaktivität der Carbonylgruppe stark erniedrigt (Fall des Pinakolins). Dieselben Vorstellungen lassen sich ohne weiteres auf die Fälle von α-Diketonen und Chinonen ausdehnen.

Zum Schluß möchte ich die Hypothese der „naszierenden Carbonylgruppe“ bloß als eine Ergänzung der gewöhnlichen Hypothese der sterischen Hinderung ansehen; sie ist nicht in jedem Fall an Stelle der sterischen Hinderung zu setzen. Die neue Hypothese gibt aber eine bequeme Vorstellung einer Reihe von Reaktionen, die vom sterischen Standpunkt aus anormal sind.

Herr Prof. Petrenko-Kritschenko scheint anzunehmen, daß ich seine Arbeiten zu diskreditieren versucht habe. Daß dies nicht der Fall ist, geht aus meinen Veröffentlichungen hervor, die seinen Untersuchungen viel mehr Raum geben, als andere Bücher derselben Art.

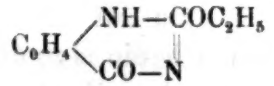
Belfast, The Queen's University.

Berichtigung;

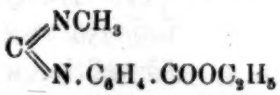
von

H. Finger und **H. Günzler.**

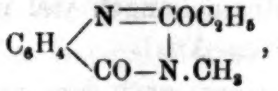
Der von dem einen von uns in Gemeinschaft mit W. Zeh beschriebene Cyananilid-o-carbonsäureäthylester[1]) $C_{10}H_{10}O_2N_2$ ist, wie wir jetzt erst gefunden haben, bereits von P. Griess durch Einleiten von Cyangas in alkoholische Anthranilsäurelösung erhalten worden. Die Überführung in Benzoylenharnstoff ist ebenfalls schon von Griess angegeben. Die Literaturstelle Ber. **2**, 416 war dem Handbuch von Beilstein entnommen; da es sich nur um die Identifizierung des Benzoylenharnstoffs handelte und dort irrtümlich die Darstellungsmethode aus Anthranilsäure und Harnstoff für diese Stelle angegeben ist,[2]) lag damals keine Veranlassung vor, im Original selbst nachzusehen. Die Griesssche Verbindung von Smp. 173° (richtig 176°) ist im Beilstein als Äthoxycyanaminobenzol mit der Formel



aufgeführt. Richters Lexikon registriert demnach als Äthyläther des 2-Oxy-4-keto-1,4-dihydro-1,3-benzdiazins. Wie der eine von uns gezeigt hat,[3]) läßt sich der Körper durch Dimethylsulfat in ein Produkt verwandeln, dem infolge seiner Überführbarkeit in γ-Methyl-Benzoylenharnstoff die Formel eines Carbodiimids



gegeben wurde. Es wäre nun auch denkbar, zu formulieren:



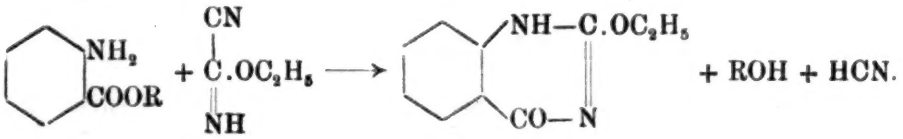
und es könnte dann der als Cyananilid-o-carbonsäureäthylester bezeichnete Körper das 2-Äthoxy-4-keto-3,4-dihydro-1,3-benz-

[1]) Dies. Journ. [2] **81**, 466.

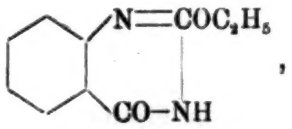
[2]) Diese Methode ist dagegen beschrieben Ber. **2**, 47.

[3]) Finger, dies. Journ. [2] **81**, 470.

diazin sein. Die Alkalilöslichkeit sowie die Entstehung aus Cyanimidokohlensäureäthylester einerseits und Anthranilsäuremethyl- oder äthylester andrerseits würden eine solche Anschauung unterstützen:



Das 1,4-Dihydroprodukt würde sich umlagern zum 3,4-Dihydrodiazin:



,

aus dem dann über das 3-Methylderivat der γ-Methylbenzoylenharnstoff mit Salzsäure gebildet würde. Selbstverständlich ließe sich auch unter Annahme zweier Reaktionsphasen die Umlagerung vor Ringschluß annehmen:

.

Ein 1,4-Dihydrodiazin ließe α-Methylbenzoylenharnstoff erwarten. Die Frage nach der Konstitution des Körpers $C_{10}H_{10}O_2N_2$ wird sich entscheiden lassen, wenn es gelingt, einen anderen Ester der Cyanimidokohlensäure mit Anthranilsäureäthylester in Umsatz zu bringen.

In letzter Zeit ist Cyananilid-o-carbonsäureester auch durch Einwirkung freier Anthranilsäure auf Cyanimidokohlensäureester von uns erhalten worden.

Die Resultate einer ausführlicheren Uutersuchung über Reaktionen zwischen organischen Basen und Cyanimidokohlensäureester werden wir später in diesem Journal veröffentlichen.

Darmstadt, Januar 1911.

Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Natriumamid;

von

R. Stollé.

Die Versuche, durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Natriumamid zu wasserfreiem Hydrazin zu gelangen, sind unternommen worden, ehe Raschigs Methode[1]) bekannt gegeben war.

Die Reaktion verläuft offenbar im Sinne der Gleichungen:

$$NH_2NH_2H_2O + NH_2Na = NH_2NH_2 + NH_3 + NaOH$$

und

$$NH_2NH_2 + NH_2Na = NH_2NHNa + NH_3.$$

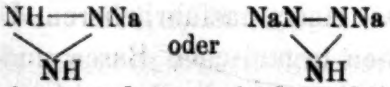
Der Versuch bestätigte, daß bei Anwendung einer geringeren, als der der ersten Gleichung entsprechenden Menge Natriumamid fast wasserfreies Hydrazin im Vakuum abdestilliert werden konnte. Wurde aber, um auch die letzten Anteile Wasser zu entfernen, ein Überschuß von Natriumamid angewandt, so trat beim Abdestillieren aus dem Wasserbade, wenn die Temperatur desselben auf etwa 70° gestiegen war, heftige Explosion ein, die ich auf die Zersetzung des gebildeten Natriumhydrazids zurückführe.[2])

Ein Gemisch von Natriumhydrazid mit Natriumhydroxyd, unter Umständen auch Natriumamid, dürfte in dem Produkt vorliegen, das Everardo Scandola[3]) bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf fein granuliertes, in Äther suspendiertes Natrium erhalten hat:

$$Na + H_2O = NaOH + H,$$
$$Na + NH_2NH_2 = NH_2NHNa + H,$$
$$NH_2.NH_2 + 2H = 2NH_3,$$

(vielleicht auch Bildung von Natriumamid und Umsetzung von Hydrazin mit diesem).

Die Annahme, daß es sich wohl um eine Verbindung von der Formel:



handelt, scheint mir zunächst wenig berechtigt.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

---

[1]) Ber. **43**, 1927 (1910).

[2]) Herr Prof. E. Ebler hat im Anschluß an seine Versuche über die Darstellung von Zinkhydrazid, Ber. **43**, 1690 (1810), wasserfreies Hydrazin in ätherischer Emulsion auf Natriumamid einwirken lassen und beim Abdunsten des Äthers einen weißen selbstentzündlichen Rückstand erhalten, den er ebenfalls als Natriumhydrazid anspricht (Privatmitteilung).

[3]) C. **1910**, II, 544.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

V. Über α-Methylanthracen;

von

O. Fischer und **A. Sapper.**

Wie vor einiger Zeit[1]) mitgeteilt wurde, ist das durch pyrogenetischen Prozeß aus Ditolylmethan und Ditolyläthan vor langen Jahren gewonnene Methylanthracen sicher das β-Derivat. Ebenso sei das technische sowie das aus Chrysarobin[2]) mit Zinkstaub entstehende Produkt β-Methylanthracen. Beweisend hierfür war ein genauer Vergleich der gewonnenen Produkte bezüglich der Schmelzpunkte, der Art der Kristallisation, des entsprechenden Ketons, sowie endlich der Vergleich des aus dem auf verschiedenem Wege gewonnenen β-Methylanthrachinons mittelst 2 Mol. Brom bei höherer Temperatur erhaltenen sehr charakteristischen ω-Dibrommethylanthrachinons.[3]) Es wurde bei dieser Gelegenheit die Ansicht ausgesprochen, daß es nicht überflüssig sei, auch das α-Methylanthracen einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen, falls es gelänge, eine bessere Methode zu dessen Darstellung zu finden.

Bekanntlich hat W. Birukoff[4]) durch Destillation von Methylerythrooxyanthrachinon, das er aus Phthalsäureanhydrid und p-Kresol mittels konz. Schwefelsäure in kleiner Ausbeute erhielt, ein α-Methylanthracen in weißen Blättern vom Smp. 199° bis 200° beschrieben, das ein Chinon vom Smp. 166°—167° lieferte. Da auch das β-Methylanthracen in weißen Blättern krystallisiert, ferner nahezu denselben Schmelzpunkt besitzt und ein Chinon von ebenfalls nahezu gleichem Schmelzpunkt gibt, war ein exakter Vergleich des α- und β-Methylanthracens um so mehr geboten, als man bekanntlich Methylanthracene

[1]) Dies. Journ. [2] **79**, 555 (1909); **82**, 231 u. 280 (1910).
[2]) Siehe folgende Abhandlung.
[3]) Dies. Journ. [2] **79**, 560 u. Isler, **80**, 287.
[4]) Ber. **20**, 2068 u. 2438 (1887).

aus sehr verschiedenen natürlichen Produkten bei der Zinkstaubdestillation isoliert hat. Wir haben uns nun mit großer Mühe etwa 10 g des Methylerythrooxyanthrachinons (1,4-Methyloxyanthrachinons) nach der Methode Birukoffs verschafft. Das Produkt wurde in schönen goldglänzenden, feinen langen Nadeln gewonnen, die bei 175°—176° schmolzen (Birukoff gibt 169°—170° an). Die Analyse unseres Produktes gab genaue Zahlen. Wie später mitgeteilt wird, kann man dasselbe Oxymethylanthrachinon bequemer auf einem anderen Wege erhalten.

Der Körper wurde nun über Zinkstaub destilliert, wobei eine mit irisierenden Blättchen durchsetzte rötliche Masse sich abschied, die wir zunächst aus Alkohol, dann noch einige Male aus Eisessig krystallisierten. Wir gewannen so entsprechend den Angaben von Birukoff weiße Blätter, die bei etwa 200° schmolzen. Dabei wurde beobachtet, daß in der Mutterlauge viel leichter lösliche Produkte anwesend waren, und daß die daraus erhaltenen Krystalle teilweise schon unter dem Siedepunkt des Wassers zu einem Öle zusammenschmolzen, das beim Abkühlen wieder erstarrte. Es liegt also offenbar ein Gemenge vor. Die erhaltenen weißen Blättchen vom Smp. 200° wurden nun in Eisessig mit der berechneten Menge Chromsäure oxydiert, das erhaltene Chinon aus Eisessig gereinigt und nun untersucht. Es zeigte sich, daß dieses Produkt nichts anderes war als Anthrachinon vom Smp. 285°. Beim Destillieren des 1,4-Methyloxyanthrachinons wird also ein beträchtlicher Teil des Methyls in Form von Methan abgespalten. Nur die verhältnismäßig geringen Mengen der in der Mutterlauge von Anthracen befindlichen Anteile dürften α-Methylanthracen enthalten, da bei der Oxydation dieser Anteile viel niedriger schmelzende Chinone etwa den Angaben Birukoffs entsprechend (166°—170°) erhältlich waren. Auf diesem von Birukoff betretenen Wege ist es aber äußerst schwierig, ein reines α-Methylanthracen zu erhalten, so daß wir uns nach anderen Methoden umsahen. Vor etwa zwei Jahren beschrieben nun G. Heller und K. Schülke[1]) die p-Chlortoluyl-o-Benzoesäure, die sie in guter Ausbeute nach einem verbesserten

[1]) Ber. 41, 3634 (1908).

Friedel-Craftschen Verfahren erhielten und mittelst rauchender Schwefelsäure zu 1,4-Methylchloranthrachinon überführten. Es zeigte sich nun, daß dieses Produkt ein bebedeutend besseres Ausgangsmaterial zur Erlangung von α-Methylanthracen ist, als die entsprechende Oxyverbindung Birukoffs.

α-Methylanthracen. Nachdem ein Vorversuch ergeben hatte, daß das bekannte α-Chloranthrachinon bei der Zinkstaubdestillation sehr gute Ausbeuten an chlorfreiem Anthracen liefert, wurde das 1,4-Chlormethylanthrachinon mit 20 Teilen Zinkstaub gemischt bei möglichst niederer Temperatur (ganz schwache Rotglut) in Portionen von 3—4 g in üblicher Weise destilliert. In den vorderen Teil der Röhre destillierte ein rötliches dickes Öl, das beim Erkalten erstarrte. Die Substanz wurde mit heißem Holzgeist aufgenommen und längere Zeit mit Tierkohle gekocht. Man gewann so aus der geeignet konzentrierten Lösung schöne weiße, oft zolllange Nadeln, die vollkommen chlorfrei waren. (Ausbeute etwa 6 g aus 25 g Chlormethylanthrachinon). Die Substanz ist in den meisten Solventien, wie Äther, Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol usw. viel leichter löslich als Anthracen oder β-Methylanthracen, krystallisiert jedoch, wenn sie rein ist, sehr leicht; ihren Schmelzpunkt fanden wir bei 85°—86°, so daß das Methyl in der α-Stellung den Schmelzpunkt des Anthracens sehr bedeutend erniedrigt im Gegensatz zur β-Stellung des Methyls — Verhältnisse, wie sie übrigens auch ähnlich beim Naphthalin und dessen Methylderivaten liegen. Bekanntlich schmilzt α-Methylnaphthalin etwa 100° niedriger als Naphthalin. In konz. Schwefelsäure löst sich das α-Methylanthracen ähnlich wie Anthracen mit grünlichgelber Farbe langsam auf.

0,1718 Substanz	0,5911 CO_2	0,0990 H_2O
Berechnet für $C_{15}H_{12}$	C 93,7	H 6,3
Gefunden	C 93,8	H 6,4

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Siedepunktsmethode in Essigäther ausgeführt und ergab:

0,3142 g in 1840 g Essigäther gaben 0,256° Erhöhung des Siedepunktes.

0,4676 g in 18,40 Essigäther gaben 0,366° Erhöhung.

M.-G. Berechnet: 192.

„ Gefunden: 179 u. 186.

Die Lösungen des α-Methylanthracens in Alkohol oder ähnlichen Lösungsmitteln zeigen bläuliche Fluoreszenz.

Pikrat. Löst man gleiche Moleküle der Komponenten in wenig heißem Benzol und läßt über Schwefelsäure im Exsikkator stehen, so scheiden sich schöne dunkelrote Nadeln ab, die an feuchter Luft nach und nach unter Zersetzung gelb werden. Die roten Nadeln schmelzen bei 113°—115°.

α-Methylanthrachinon. α-Methylanthracen wurde in Eisessiglösung langsam mit etwas mehr als der berechneten Menge Chromtrioxyd auf dem Wasserbade erwärmt und zuletzt noch $^1/_2$ Stunde lang bei kochendem Bade digeriert. Setzte man nun noch heiß vorsichtig Wasser hinzu, so gewann man das Chinon direkt in krystallinischen gelblichen Flocken. Diese wurden zur Entfernung sehr geringer Beimengungen von Carbonsäure mit verdünntem Ammoniak ausgekocht und aus Alkohol oder Holzgeist krystallisiert, wobei schöne, meist büschelförmig oder ährenartig gruppierte schwach gelbliche Nadeln vom Smp. 170°—171° gewonnen wurden. Das Chinon gibt beim Erwärmen mit Zinkstaub und verdünnter Natronlauge die rote Anthrachinonreaktion. In konz. Schwefelsäure löst es sich schön gelb. Vom β-Methylanthrachinon, mit dem das α-Derivat im Schmelzpunkte fast übereinstimmt, unterscheidet sich dieses durch seine starke Lichtempfindlichkeit, indem es sich bald rot färbt.

Das α-Methylanthrachinon löst sich durchschnittlich leichter als das β-Chinon, sehr leicht ist es in Benzol löslich, schwerer in Ligroin.

0,1320 Substanz	0,3919 CO_2	0,0551 H_2O
Berechnet für $C_{15}H_{10}O_2$	C 81,0	H 4,5
Gefunden	C 80,9	H 4,7

Mit Rücksicht auf den Umstand, daß das 1,4-Oxymethylanthrachinon bei der Destillation über glühenden Zinkstaub (siehe Einleitung) leicht Methyl abspaltet, wurde geprüft, ob auch das α-Methylanthrachinon dabei etwa Methyl abspalte.[1])

[1]) Diese Tatsache ist von erheblicher Bedeutung für die etwaige Auffindung von α-Methylanthracen aus natürlichen Substanzen. Da letztere vielfach noch mehr Oxygruppen enthalten, wie das Birukoffsche Produkt, so wird man bei der sonst so wichtigen Zinkstaubdestillation hierbei meist Anthracen finden, das von dem etwa vorhandenen

Es wurde daher 1 g desselben mit 20 Teilen Zinkstaub destilliert, dabei fand sich, daß hierbei lediglich wieder α-Methylanthracen vom Smp. 85°—86° entstand — Anthracen konnte nicht nachgewiesen werden.

1-Anthrachinoncarbonsäure. Je 1 g α-Methylanthrachinon wurde mit 2 ccm konz. Salpetersäure und 4 ccm Wasser 2—3 Stunden lang unter Druck auf 160° erhitzt. In der Röhre fand man schöne gelblichweiße Nadeln abgeschieden. Man nahm nun den Röhreninhalt mit heißer, sehr verdünnter Natronlauge auf und fällte das Filtrat noch heiß mit Salzsäure, wodurch feine helle Nadeln ausfielen, die aus 80prozent. Alkohol umkrystallisiert schöne irisierende gelbe Säulen lieferten, die beim Zerreiben nahezu farblos waren. In konz. Schwefelsäure löst die Substanz sich gelb. Charakteristisch ist die Schwerlöslichkeit des Natron- und Kalisalzes in überschüssiger Lauge. Auch gibt diese Carbonsäure ein schwerlösliches, in Nadeln krystallisierendes Bariumsalz. Beim Erhitzen schmilzt sie bei etwa 293°—294° zusammen; wobei jedoch Kohlensäure entweicht und etwas Anthrachinon entsteht. Beim Glühen mit Ätzkalk zerfällt sie leicht in Anthrachinon, ebenso beim Sublimieren über stark srhitztem Asbest. Die Säure ist demnach identisch mit der bekannten 1-Anthrachinoncarbonsäure.[1])

Von der 2-Anthrachinoncarbonsäure unterscheidet sich diese Carbonsäure auch durch ihr Verhalten gegenüber Natronkalk; mischt man sie nämlich mit gepulvertem Natronkalk und erhitzt, so färbt sie sich rosa, während die 2-Carbonsäure dabei blau wird.

Über Zinkstaub destilliert, gab die 1-Anthrachinonsäure lediglich Anthracen.

0,1616 Substanz	0,4232 CO_2	0,0491 H_2O
Berechnet f. $C_{15}H_8O_4$	C 71,4	H 3,2
Gefunden	C 71,4	H 3,3

1,4-Chlormethylanthracen. Diese Substanz gewinnt man leicht aus 1,4-Chlormethylanthrachinon nach der bekannten

α-Methylanthracen nur sehr schwierig getrennt werden kann. Die β-Methyloxyanthrachinone, wie Chrysophansäure usw., spalten bei weitem nicht so leicht Methyl ab, so daß das β-Methylanthracen bei der Zinkstaubdestillation leicht erkannt werden kann.

[1]) C. Liebermann u. Bischof, Ber. 13, 47 (1880); C. Graebe u. Leonhardt, Ann. Chem. 290, 231 (1896).

Graebe-Liebermannschen Methode durch Kochen mit Zinkstaub und Ammoniak, bis die anfangs rote Lösung hellgelb geworden ist und sich beim Schütteln an der Luft nicht wieder färbt. Der Zinkstaub, der die Verbindung enthält, wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf einem Tonteller getrocknet. Äther extrahierte daraus ein gelbliches Öl, das leicht erstarrte. Aus mäßig verdünntem Alkohol oder Holzgeist gewann man den Körper in schönen, langen, fast farblosen Prismen vom Smp. 112°. Die Substanz ist in den gebräuchlichsten Solventien mit Ausnahme von Wasser leicht löslich und wird von konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen.

0,1368 Substanz	0,0869 AgCl
Berechnet für $C_{15}H_{11}Cl$	Cl 15,6
Gefunden	Cl 15,7

Das 1,4-Chlormethylanthracen hatten wir hauptsächlich deshalb dargestellt, weil wir erwarteten, daß es noch leichter in α-Methylanthracen übergehen würde, wie 1,4-Chlormethylanthrachinon. Dies ist aber merkwürdigerweise nicht der Fall, denn das 1,4-Chlormethylanthracen hält das Chlor sehr fest gebunden. Es destillierte dieser Körper über glühenden Zinkstaub meist unzersetzt.

1,4-Oxymethylanthrachinon aus Chlormethylanthrachinon. Wie in der Einleitung bemerkt, gelang es, den Körper von Birukoff bequemer zu erhalten. Zwar wurde beim Versuch, das Chlor im 1,4-Chlormethylanthrachinon direkt durch Hydroxyl zu ersetzen, kein günstiges Resultat erhalten, wohl aber auf dem Umweg über den Methyläther. Wird 1,4-Chlormethylanthrachinon mit konzentrierter Lösung von 2 bis $2^1/_2$ Teilen Ätzkali in Holzgeist 5 Stunden lang unter Druck auf 100° erhitzt, so ist der Röhreninhalt beim Erkalten von dunkelgelben langen Nadeln erfüllt. Man spülte die Substanz mit Wasser aus der Röhre, wusch gut aus und krystallisierte das Produkt aus Holzgeist, Alkohol oder Eisessig, wobei etwas Tierkohle zugefügt wurde. Die schönen goldgelben Nadeln des 1,4-Methoxymethylanthrachinons, deren Schmelzpunkt bei 128° gefunden wurde, sind leichtlöslich in Äther, Benzol, Essigäther, heißem Alkohol. Sie lösen sich orangefarben in konzentrierter Schwefelsäure und auch etwas in konzentrierter

Salz- und Bromwasserstoffsäure. Wie die übrigen bisher bekannten Derivate des α-Methylanthrachinons, ist auch diese Substanz lichtempfindlich, sie wird dabei dunkelrotgelb.

Analyse des 1,4-Methylmethoxyanthrachinons.

0,1761 Substanz	0,4887 CO_2	0,0780 H_2O
Berechnet für $C_{16}H_{12}O_3$	C 76,1	H 4,8
Gefunden	C 75,7	H 4,9

Die Verseifung dieses Äthers wurde durch 5 stündiges Erhitzen von 1 Teil mit einem Gemisch von 4 Teilen Eisessig und 4 Teilen konzentrierter Salzsäure bei 100° unter Druck bewirkt. Das Reaktionsprodukt wurde mit sehr verdünnter Natronlauge wiederholt im Dampfstrome ausgekocht und aus der blutroten alkalischen Lösung mit Salzsäure in gelben Flocken gefällt. Aus Alkohol erhielten wir das 1,4-Oxymethylanthrachinon in schönen gelben Nadeln vom Smp. 175°—176° Bei einer Mischprobe mit dem nach Birukoff gewonnenen Körper wurde keine Änderung des Schmelzpunktes bemerkt Die auf beiden Wegen erhaltenen Produkte sind identisch.

Analyse des aus 1,4-Chlormethylanthrachinon erhaltenen Produktes.

0,1563 Substanz	0,4322 CO_2	0,0590 H_2O
Berechnet für $C_{15}H_{10}O_3$	C 75,6	H 4,2
Gefunden	C 75,4	H 4,2

1,4-Chloranthrachinoncarbonsäure. Diese schon von Heller und Schülke (a. a. O.) durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure gewonnene Säure, bildet sich auch bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf 1,4-Chlormethylanthrachinon. Sie ist daher in kleiner Menge im rohen, nach Heller uud Schülke erhaltenen 1,4-Chloranthrachinon enthalten und läßt sich daraus durch verdünnte Natronlauge mit gelbroter Farbe ausziehen. In guter Ausbeute erhält man sie, wenn man das 1,4-Chloranthrachinon mit Schwefelsäure von 40% Anhydridgehalt so lange im Ölbade auf 120° erhitzt, bis die rote Lösung orangefarben ist.[1]) Man gießt in Wasser, filtriert die gelbe Substanz ab, löst sie in Natronlauge und fällt das dunkelrote Filtrat mit verdünnter Salzsäure. Die

[1]) Vergl. die Darstellung der Erythroanthrachinoncarbonsäure von Birukoff, Ber. 20, 2438 b.

Säure wurde aus Eisessig in schönen, hellgelben Nadeln vom Smp. 222°—223° reingewonnen.

0,1656 Substanz	0,3837 CO_2	0,0401 H_2O
Berechnet für $C_{15}H_7ClO_4$	C 62,9	H 2,4
Gefunden	C 63,1	H 2,7

1. Anthracencarbonsäure. Reduziert man die 1,4-Chloranthrachinoncarbonsäure durch längeres Kochen mit Zinkstaub und Ammoniak, so wird die anfangs blutrote Lösung hellgelb. Nach dem Abfiltrieren des Zinkstaubs fällt Salzsäure aus dem ammoniakalischen Filtrat eine chlorfreie Säure, die aus Alkohol in hellgelben Nadeln krystallisiert, unzersetzt sublimiert und bei 245° schmilzt. Die Lösungen in Alkohol, Eisessig, Essigäther fluoreszieren schön blau. Nach diesen Eigenschaften liegt die von C. Graebe und Blumenfeld[1]) erhaltene 1-Anthracencarbonsäure vor.

0,1601 Substanz	0,4755 CO_2	0,0691 H_2O
Berechnet für $C_{15}H_{10}O_2$	C 81,0	H 4,5
Gefunden	C 81,0	H 4,8

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

VI. Beitrag zur Kenntnis der Chrysophansäure;

von

O. Fischer, F. Falco und H. Gross.

Seitdem C. Liebermann und seine Schüler die Rheum- und Chrysarobinchrysophansäure als Methyldioxyanthrachinon erkannt hatten, sind schon viele interessante Arbeiten über diese Substanz veröffentlicht worden. O. Hesse[2]) fand, daß diese Chrysophansäure von einem Methylprodukt begleitet ist, das er für Methylchrysophansäure erklärte. Diese Sachlage hat sich neuerdings insofern geändert, als Gilson und besonders O. A. Oesterle und U. Johann[3]) erkannten, daß die Begleitsubstanz eine andere Methylverbindung sei, in der die letzteren Forscher den Monomethyläther des Frangulaemodins

---

[1]) Ber. 30, 1118 (1897).

[2]) Ann. Chem. 309, 32—75. [3]) Arch. Pharm. 248, 476.

nachwiesen. Daß die nach Hesse aus durch Jodwasserstoff entmethyliertem Chrysarobin dargestellte Chrysophansäure Frangulaemodin enthält, haben wir auch bereits seit einem Jahre festgestellt, so daß dadurch der Befund von Oesterle und Johann bestätigt wird. Im Chrysarobin muß also neben dem Dioxyhydromethylanthrachinon ein hydriertes Monomethyltrioxyanthrachinon angenommen werden. Unsere Aufmerksamkeit wurde auf diese Verbindungen durch die neuerlichen Studien von O. Fischer über die Methylanthracene verschiedenen Ursprungs[1]) gelenkt; es wurde dort bemerkt, daß das Methylanthracen aus Chrysarobin die β-Verbindung sei. Dieses Resultat ist deshalb von Bedeutung, weil Chrysarobin und Chrysophansäure vielfach als α-Methylanthracenderivate angesehen wurden, wie aus den Abhandlungen von O. Hesse und Jowett und Potter hervorgeht. Auch das Methylanthracen, das C. Liebermann aus Frangulaemodin erhielt, muß β-Methylanthracen sein, nicht minder sind die Methylanthracene, die Tschirch und Oesterle bei der Zinkstaubdestillation von Aloeemodin gewannen, im wesentlichen β-Methylanthracen, da sie über 200° schmelzen, während das α-Methylanthracen, wie in der vorigen Abhandlung gezeigt wurde, schon bei 85°—86° schmilzt. Wir erwähnen dies, weil Robinson und Simonsen[2]) das Barbaloin und seine Abkömmlinge als α-Methylanthracenderivate betrachten. Dies ist sehr unwahrscheinlich, weil die Chrysophansäure aus Chrysarobin bei der Oxydation eine Dioxyanthrachinoncarbonsäure gibt, die identisch ist mit Rhein[3]), das bekanntlich von Oesterle[4]) aus Aloeemodin, sowie von Robinson und Simonsen auch bei der Oxydation des Barbaloins erhalten wurde (s. a. a. O.). Hierdurch kommen die verschiedenen aus Aloearten, Rheum, Araroba usw. gewonnenen Anthracenkörper in Zusammenhang.

[1]) Dies. Journ. [2] **79**, 555—562; **82**, 231 u. 280 (1910).
[2]) Journ. chem. Soc. **95**, 1085—1096.
[3]) O. Hesse, Ann. Chem. **309**, 43 (1899).
[4]) O. A. Oesterle, Arch. Pharm. **241**, 604.

Experimentelles.

Als Ausgangsmaterial nahmen wir Chrysarobin von verschiedenen Firmen, kristallisierten das technische Produkt meist dreimal aus Benzol-Alkoholgemisch und behandelten es dann in der von O. Hesse angegebenen Weise mit Jodwasserstoff unter Druck. Das so gewonnene entmethylierte Chrysophanhydranthron wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol gereinigt (Smp. 214°) und wurde nun in Portionen von je 3 g mit dem 20 fachen Gewicht von Zinkstaub gemischt im Wasserstoffstrome möglichst schwach geglüht. Das hierbei gewonnene Destillat bestand aus harten krystallinischen Krusten und schönen grünblau fluoreszierenden losen Blättchen. Das Destillat war nur schwach braun gefärbt und ist viel reiner, als das aus Chrysarobin durch Zinkstaubdestillation gewonnene. Dies liegt daran, weil das Chrysophanhydranthron viel leichter zu reinigen ist, als Chrysarobin, da es sehr schön in fast farblosen Blättchen krystallisiert. Das Zinkstaubdestillat löste man in Eisessig, kochte mit Tierkohle und gewann das Produkt in schönen grünlichblau fluoreszierenden Blättchen, die den unkorrigierten Smp. 203° – 204° zeigten. Aus 30 g Chrysophanhydranthron gewannen wir ca. 6 g schön krystallisiertes Produkt. Obschon die Analysen von C. Liebermann und Seidler[1]) keinen Zweifel an der Zusammensetzung der Substanz aufkommen ließen, haben wir sie nochmals analysiert.

0,1565 Substanz	0,5368 CO_2	0,0919 H_2O
Gefunden für $C_{15}H_{12}$	C 93,5	H 6,5
Berechnet	C 93,7	H 6,3

Das durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung gewonnene β-Methylanthrachinon schmolz bei 175°—176° und wurde genau mit dem aus technischem β-Methylanthracen hergestellten Chinon verglichen, wobei sich kein Unterschied ergab. Bewiesen wurde die β-Stellung des Methyls in dem aus Chrysophanhydranthron gewonnenen Produkt auch noch durch Überführung desselben in das sehr charakteristische ω-Bibrommethylanthrachinon vom Smp. 219°—220°.[2])

---

[1]) Ann. Chem. 212, 29.

[2]) O. Fischer, dies. Journ. [2] 79, 561, sowie Max H. Isler, das. 80, 287.

Nach diesem kann kein Zweifel mehr sein, daß das aus Chrysarobin durch Zinkstaubdestillation entstehende Produkt β-Methylanthracen ist.

Chrysophansäure aus Chrysophanhydranthron.

Da wir eine größere Menge Chrysophanhydranthron zur Verfügung hatten, haben wir einige Oxydationsversuche damit angestellt.

Je 10 g wurden in 200 g Eisessig (Marke Kahlbaum) gelöst und 20 g Chromsäure in wäßriger Lösung auf dem siedenden Wasserbade nach und nach zugefügt. Die Oxydation verläuft alsbald energisch unter Kohlensäureentwicklung. Man hielt die Lösung etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbade und fügte heiß noch etwas Wasser zu, worauf sich beim Erkalten etwa 6 g einer dunklen, teilweise von gelben Blättchen durchzogenen Masse abschied. Dieselbe wurde getrocknet und mehreremal mit Benzol ausgekocht, das etwa 5 g eines krystallinischen, schön goldgelben Rückstandes hinterließ.

Ist die so gewonnene Chrysophansäure aus mehrfach umkrystallisiertem Chrysophanhydranthron vom Smp. 214° gewonnen, so enthält sie nur etwa 2%—3% Frangulaemodin, stellt man sie aber aus rohem Chrysophanhydranthron her, so enthält sie bis zu 10% Emodin. Die Trennung wurde nach dem von Rochleder[1]) angegebenen Verfahren mit kohlensaurem Alkali bewerkstelligt. Man kochte die Masse mit verdünnter Sodalösung, ließ vollkommen erkalten und filtrierte ab, das Emodin ist in der purpurroten Lösung, während sich die Chrysophansäure in kalter Soda nur spurenweise löst. Das Verfahren wurde einigemal wiederholt, bis eine Probe der Chrysophansäure in Äther oder Benzol beim Ausschütteln mit Sodalösung sich nur noch minimal rosa färbte. Die so erhaltene, schöne, goldgelbe Blättchen bildende Chrysophansäure schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 194°—196°.[2]) Die Substanz wurde noch durch Überführung in die zuerst von C. Liebermann erhaltene Diacetylverbindung

---

[1]) Ber. 2, 373 (1869).

[2]) Der Schmelzpunkt der Chrysophansäure wird sehr verschieden angegeben von 188°—198°.

identifiziert, deren Schmelzpunkt wir in Übereinstimmung mit O. A. Oesterle[1]) bei 208° fanden. Sie krystallisiert aus gutem Eisessig in prächtigen, silberglänzenden, schwachgelblichen Blättchen.

0,1345 Substanz	0,3314 CO_2	0,0539 H_2O
Berechnet f. $C_{19}H_{14}O_6$	C 67,4	H 4,2
Gefunden	C 67,2	H 4,4

Die in kalter Soda mit purpurroter Farbe lösliche, wie oben angegeben, gewonnene Substanz erwies sich als Frangulaemodin. Die Lösung fällte man mit Salzsäure und krystallisierte die braunen Flocken wiederholt aus heißem Benzol unter Zusatz von etwas Alkohol; man erhielt so schöne, orangerote, zarte Nadeln vom Smp. 254°—256°.

0,1621 Substanz	0,3960 CO_2	0,0549 H_2O
Berechnet f. $C_{15}H_{10}O_5$	C 66,6	H 3,7
Gefunden	C 66,6	H 3,8

Die Substanz zeigte die bekannten Eigenschaften des Emodins. Identifiziert wurde sie noch durch die Triacetylverbindung, sowie durch den sehr charakteristischen Trimethyläther, der aus dem trocknen Kalisalz mit Dimethylsulfat gewonnen wurde und besonders schön aus Essigäther, worin er schwer löslich ist, in hellgelben, zarten, sehr voluminösen Nadeln vom Smp. 225° sich abschied.

0,1415 Substanz	0,5568 CO_2	0,0683 H_2O
Berechnet f. $C_{18}H_{16}O_5$	C 69,2	H 5,1
Gefunden	C 68,7	H 5,3

Oxydation der Diacetylchrysophansäure vom Smp. 208°.

Je 5 g der Diacetylchrysophansäure wurden in 100 g Eisessig (Kahlbaum) und 30 g Acetanhydrid auf dem Wasserbade gelöst und nach und nach mit 7 g Chromsäure, die in wenig Wasser gelöst und dann mit Eisessig verdünnt wurde, versetzt. Die Oxydation erfolgt auch hier mit teilweiser Verbrennung der Substanz, wofür die ziemlich lebhafte Kohlensäureentwicklung spricht. Nachdem die Chromsäurelösung eingetragen war, erhitzte man noch 2 Stunden lang auf dem Wasserbade, setzte dann Wasser zu, wodurch ein gelber, krystallinischer Nieder-

[1]) Arch. Pharm. 243, 434 (1905).

schlag gefällt wurde, den man einigemal aus Eisessig, worin die Substanz schwer löslich ist, umkrystallisierte. Man erhielt so schöne, hellgelbe Nädelchen, die etwas unscharf gegen 240°—242° schmolzen. Die Substanz löste sich in kohlensaurem Natron mit braunroter Farbe, wobei von einem kleinen Qantum unveränderter Diacetylchrysophansäure abfiltriert wurde. Die Sodalösung fällte man mit Salzsäure, filtrierte den gelbbraunen Niederschlag ab und kochte ihn zur vollständigen Verseifung mit Kalilauge. Die durch Säure wieder abgeschiedene und getrocknete Substanz wurde aus wasserfreiem Pyridin in hellgelben Nädelchen erhalten; zuletzt wurde sie zur Analyse noch zweimal aus viel Eisessig krystallisiert, wobei schöne, rötlichgelbe, voluminöse Nadeln erhalten wurden, die den Smp. 314°—315° zeigten. Die Säure ist unzersetzt sublimierbar, gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine braunrote Färbung, in konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich rot. Die Substanz zeigte bei der qualitativen Untersuchung die Eigenschaften, die von früheren Forschern, wie O. Hesse[1]), Oesterle[2]), Robinson und Simonsen[3]) für das Rhein angegeben sind.

0,1549 Substanz	0,3619 CO_2	0,0390 H_2O
Berechnet f. $C_{15}H_8O_6$	C 63,3	H 2,8
Gefunden	C 63,7	H 2,8

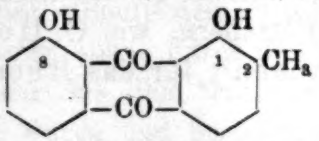
Die direkt aus Diacetylchrysophansäure gewonnene Diacetylverbindung des Rheins hatte einen, wie oben angegeben, etwas unscharfen Schmelzpunkt von etwa 240°. Da der Schmelzpunkt dieser Verbindung von Oesterle bei 247°—248°, von Robinson und Simonsen bei 245° angegeben wurde, haben wir, um auch hier Übereinstimmung herbeizuführen, das schön krystallisierte Rhein mit überschüssigem Acetanhydrid so lange gekocht, bis die anfangs rotgelbe Lösung hellgelb geworden war. Die durch Zusatz von Wasser gefällte Verbindung zeigte nun in der Tat nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig, dem man etwas Acetanhydrid zusetzte, schöne, zitronengelbe, aus sternförmig gruppierten Nadeln bestehende Krystalle, die bei 246° unter Gasentwicklung schmolzen.

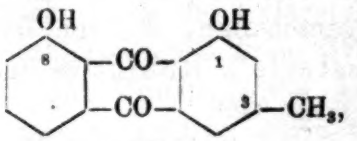
[1]) Ann. Chem. **309**, 32.
[2]) Arch. Pharm. **241**, 604.
[3]) Journ. chem. Soc. **95**, 1085.

0,1771 Substanz	0,4008 CO_2	0,0573 H_2O
Berechnet f. $C_{19}H_{12}O_8$	C 61,9	H 3,3
Gefunden	C 61,7	H 3,6

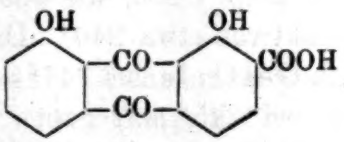
Das Rhein ist, wie bereits bemerkt, gegen Hitze sehr beständig, es sublimiert unzersetzt; es blieb auch bei mehrstündigem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure unter Druck auf 220°—230° meist unzersetzt, so daß eine glatte Abspaltung des CO_2 bisher nicht erreicht wurde. Diese Abspaltung ist aber nunmehr noch das letzte zu lösende Problem, um die Konstitution der Chrysophansäure, des Aloeemodins und Barbaloins definitiv sicherzustellen.

Stellt es sich heraus, daß Rhein durch CO_2-Abspaltung wirklich Chrysazin liefert [C. Liebermann hat schon vor 20 Jahren die Vermutung ausgesprochen, daß Chrysophansäure ein Homologes des Chrysazins sei[1])], so ist das Problem gelöst. Für die Konstitution der Chrysophansäure kämen dann nur noch zwei Formeln in Betracht:

1. 

2. 

wovon die zweite Formel wegen der großen Beständigkeit des Rheins viel wahrscheinlicher erscheint. Nimmt man nämlich Formel 1 an, so wäre Rhein 1,8-Dioxy-2-Anthrachinoncarbonsäure von folgender Formel:



Es würde das Rhein dann ein Abkömmling der Salicylsäure sein, während nach Formel 2 ein Derivat der Metaoxybenzoesäure vorliegen würde, von der man weiß, daß sie von den drei Oxybenzoesäuren am beständigsten ist. Wir halten daher vorläufig die Chrysophansäure für 1,8-Dioxy-3-Methylanthrachinon, werden aber unsere Versuche über die Abspaltung der CO_2-Gruppe aus Rhein fortsetzen.[2])

Erlangen, 16. Dezember 1910.

---

[1]) Ann. Chem. **310**, 364 (1900).

[2]) Vergl. R. u. S. Journ. chem. Soc. **95**, 1085.

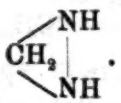
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

106. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Orthodiketone;

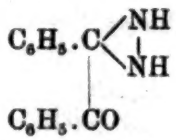
von

Theodor Curtius und **Richard Kastner.**[1])

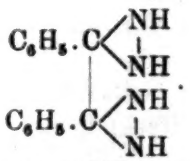
Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Orthodiketone haben zuerst Curtius und Thun[2]) bereits vor längerer Zeit untersucht. Hierbei ergab sich das überraschende Resultat, daß die entstehenden Hydrazinderivate sich in ihren Eigenschaften scharf von den bis dahin bekannten Hydrazinabkömmlingen von Ketonen unterschieden; sie erwiesen sich als Derivate des hypothetischen Hydrazimethylens:



So lieferte Benzil mit Hydrazinhydrat unter sukzessivem Ersatz der beiden Ketosauerstoffatome durch die Hydrazigruppe $(N_2H_2)''$[3]):



und



Benzoylphenylhydrazimethylen Diphenylbishydrazimethylen.

Analoge Hydraziverbindungen bilden auch die α-Ketonsäureester.[4])

Im Anschluß an die von Curtius und Thun[5]) mit Benzil durchgeführten Reaktionen haben wir zum Zwecke der Ergründung ihrer Gesetzmäßigkeit und Allgemeingültigkeit ein

---

[1]) Vergl. Richard Kastner: „Über Hydrazimethanderivate aus Orthodiketonen." Inaug.-Diss., Heidelberg 1900. Druck von K. Rössler.

[2]) Dies. Journ. [2] **44**, 161 (1891).

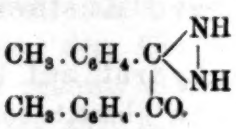
[3]) Curtius, dies. Journ. [2] **44**, 96 (1891).

[4]) Curtius u. Lang, dies. Journ. [2] **44**, 554 (1891).

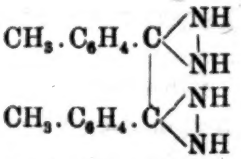
[5]) Dies. Journ. [2] **44**, 168 (1891).

weiteres o-Diketon und zwar das p-Tolil, das nächste in der Reihe der Homologen des Benzils, nach der gleichen Richtung hin untersucht.

Mit einem Molekül Hydrazinhydrat ging p-Tolil schon nach kurzem Erhitzen in alkoholischer Lösung in Hydrazi-p-tolil (p-Tolyl-p-toluoylhydrazimethylen) über, durch längere Einwirkung von überschüssigem Hydrazinhydrat wurde Bishydrazi-p-tolil erhalten:

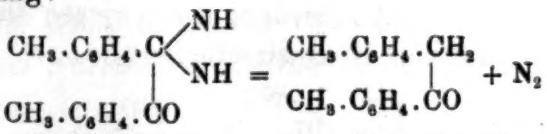


Hydrazi-p-tolil



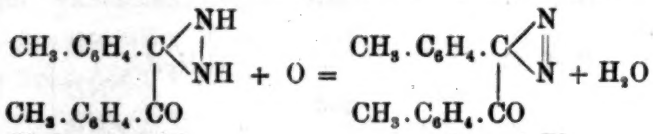
Bishydrazi-p-tolil.

Hydrazi-p-tolil spaltete sich beim Erhitzen im Sinne der Gleichung:



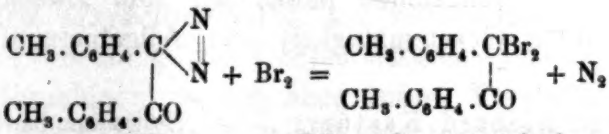
Hydrazi-p-tolil p-Desoxytoluoin,

in p-Desoxytoluoin und Stickstoff und konnte durch Quecksilberoxyd zu dem in roten Blättchen krystallisierenden Azo-p-tolil (p-Tolyl-p-toluoyl-azomethylen) oxydiert werden:



Hydrazi-p-tolil Azo-p-tolil.

Letzteres erwies sich als echtes Azomethylenderivat und verhielt sich in seinen Reaktionen sehr ähnlich dem von Curtius und Lang[1]) näher untersuchten Azobenzil. So gab es mit Brom unter stürmischer Stickstoffentwicklung das sehr beständige Dibromdesoxy-p-toluoin:

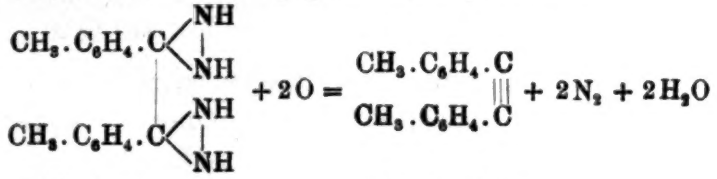


Azo-p-tolil Dibromdesoxy-p-toluoin.

Bishydrazi-p-tolil lieferte beim Behandeln mit Quecksilberoxyd unter vorübergehender Rötung der Lösung, welche

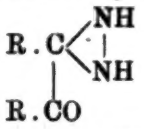
[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 545 (1891).

auf die intermediäre Bildung eines Azokörpers schließen läßt, unter Stickstoffentwicklung p-Dimethyltolan:



Bishydrazi-p-tolil p-Dimethyltolan.

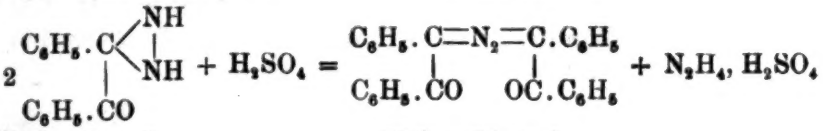
Des weiteren wurde die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Hydrazimethylenverbindungen



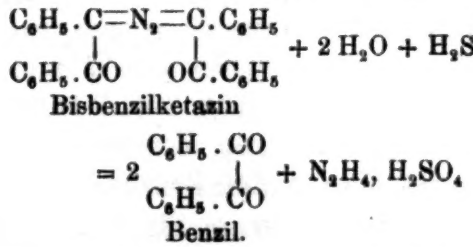
untersucht und mit derjenigen auf Hydrazinderivate der Ketone von der Zusammensetzung $(R)_2C:N.NH_2$ verglichen. Hierbei ergab sich die unerwartete Tatsache, daß letztere zwar ganz normal in die Komponenten, Hydrazin und das Keton, aus dem sie entstanden sind, zerfallen (Gleichung I), die Hydrazimethylenabkömmlinge dagegen unter Abspaltung von einem Molekül Hydrazin aus zwei Molekülen das zugehörige Ketazin bilden (Gleichung II), welch letzteres dabei freilich zum Teil in Hydrazin und Diketon gespalten wird (Gleichung III):

I. $(C_6H_5)_2C:N.NH_2 + H_2O + H_2SO_4 = (C_6H_5)_2CO + N_2H_4, H_2SO_4$

Diphenylmethylenhydrazin Benzophenon;

II. 

Hydrazibenzil Bisbenzilketazin;

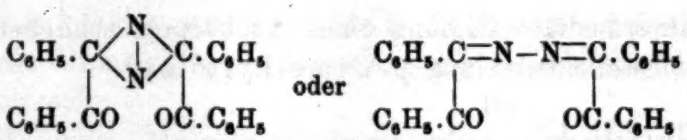
III. 

Bisbenzilketazin

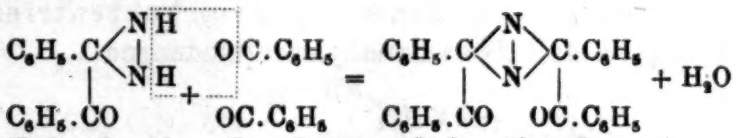
Benzil.

Durch längere Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure zerfällt Bisbenzilketazin schon in der Kälte vollständig nach Gleichung III.

Für obiges Bisbenzilketazin kommen zwei Formeln in Betracht:

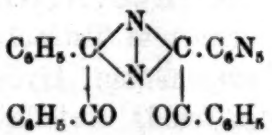


Erstere Formel ist a priori die wahrscheinlichere und wird dadurch gestützt, daß dasselbe Ketazin in noch besserer Ausbeute aus Hydrazibenzil beim Zusammenschmelzen mit Benzil erhalten werden konnte:

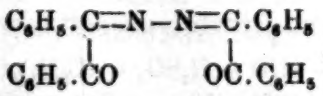


Hydrazibenzil Benzil Bisbenzilketazin.

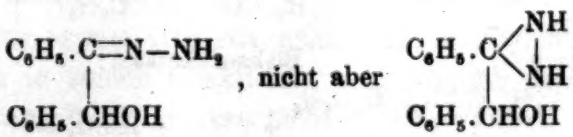
Wenn die Vermutung richtig war, daß das aus Hydrazibenzil entstandene Ketazin die Formel



besitzt, so sollte man erwarten, daß dasselbe chemisch verschieden sei von dem von Curtius und Blumer[1]) beschriebenen Bisbenzilketazin,

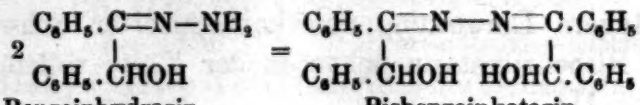


das diese durch Einwirkung von Salzsäure oder durch Erhitzen für sich aus Benzoinhydrazin erhalten hatten, da letzterem die Formel



zukommt.

Der bei der Ketazinbildung aus Benzoinhydrazin sich abspielende Prozeß wird von Curtius uud Blumer[2]) folgendermaßen beschrieben: 2 Mol. Benzoinhydrazin geben zunächst das wahre Benzoinketazin im Sinne der Gleichung:

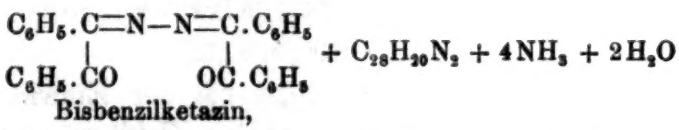


Benzoinhydrazin Bisbenzoinketazin.

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 132 (1895). [2]) Daselbst, S. 122.

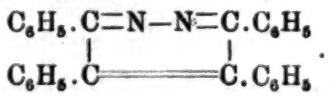
Dieses Ketazin konnte jedoch nur einmal isoliert werden, in allen anderen Fällen bildete sich nach der Gleichung:

Bisbenzoinketazin

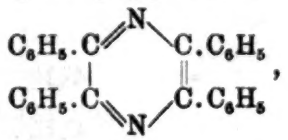


Bisbenzilketazin,

durch gleichzeitige Oxydation das Ketazin des Benzils neben einer sauerstofffreien Substanz $C_{28}H_{20}N_2$. Letzterer gaben Curtius und Blumer die Formel



Snape und Brooke[1]) haben bereits die Vermutung ausgesprochen, daß diese aus Benzoinhydrazin erhaltene sauerstofffreie Verbindung identisch sei mit dem schon lange bekannten Amaron oder Tetraphenylpyrazin,

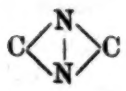


das aus Benzoin und Benzil und vielen ihrer Derivate bei zahlreichen Reaktionen entsteht. Auf die Bitte des einen von uns war Herr Prof. Darapsky so liebenswürdig, die Richtigkeit dieser Vermutung durch direkten Vergleich der einerseits nach Curtius und Blumer aus Benzoinhydrazin und andererseits nach dem Verfahren von Japp und Wilson[2]) aus Benzoin und Ammoniumacetat dargestellten Verbindungen zu prüfen. Die auf beiden Wegen erhaltenen Substanzen schmolzen übereinstimmend bei 246°, auch der Mischschmelzpunkt wurde bei der gleichen Temperatur gefunden; beide Verbindungen zeigten ferner die gleichen Löslichkeitsverhältnisse und gaben beide in gleicher Weise die charakteristische, blutrote Lösung in konzentrierter Schwefelsäure.

Überraschender Weise erwies sich das nach obigem aus Benzoinhydrazin entstehende Bisbenzilketazin

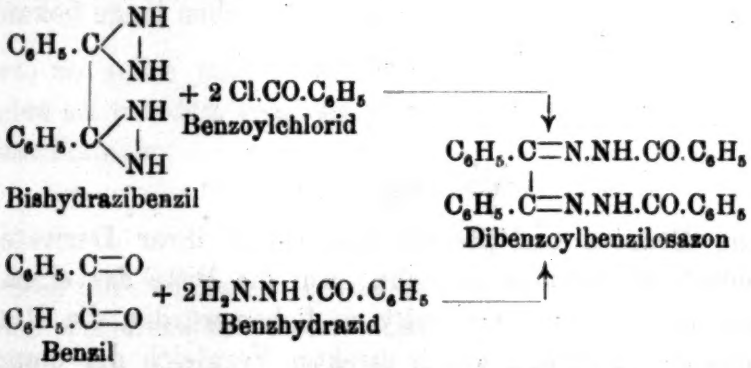
[1]) Journ. chem. soc. 71, 532 (1897).
[2]) Journ. chem. soc. 49, 829 (1886).

als identisch mit dem aus Hydrazibenzil erhaltenen Ketazin. Man muß also annehmen, daß entweder bei der Ketazinbildung durch Einwirkung von Säuren auf Benzoinhydrazin eine Umlagerung der Gruppe C=N–N=C in die isomere Form



erfolgt, oder daß das Umgekehrte bei der Einwirkung von Säuren auf Hydrazibenzil sowie beim Erhitzen mit Benzil eintritt.

Eine ähnliche Umlagerung des Hydrazimethylenringes hat neuerdings Herr Keller[1]) im hiesigen Institut beobachtet; Bishydrazibenzil lieferte bei der Benzoylierung eine Dibenzoylverbindung, welche mit dem von Curtius und Struve[2]) aus Benzil und Benzhydrazid dargestellten Dibenzoylbenzilosazon als identisch befunden wurde:



Zur genaueren Ergründung dieser Verhältnisse haben wir das nächst höhere Homologe des Hydrazibenzils, das Hydrazi-p-tolil, in analoger Weise durch Schwefelsäurebehandlung sowie durch Zusammenschmelzen mit dem zugehörigen o-Diketon in sein Ketazin übergeführt und andererseits p-Toluoinhydrazin dargestellt und aus letzterem ebenfalls das Ketazin bereitet.

Hydrazi-p-tolil reagierte mit konzentrierter Schwefelsäure in ganz ähnlicher Weise, wie Hydrazibenzil unter Hydrazin-

[1]) Vgl. Konrad Th. Keller: „Über Abkömmlinge des Diphenylosotetrazins und des Diphenyl-N-amidoosotriazols". Inaug.-Diss., Heidelberg 1909. Druck von Rössler und Herbert.

[2]) Dies. Journ. [2] 50, 307 (1894).

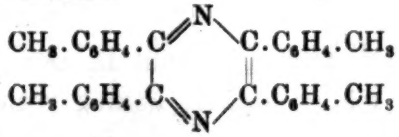
abspaltung, indem gleichzeitig ein Teil des entstehenden Bis-p-tolilketazins weiter in Hydrazin und p-Tolil gespalten wurde. Auch die Vereinigung von Hydrazi-p-tolil mit p-Tolil durch Erhitzen unter Wasserabspaltung verlief analog der Darstellung von Bisbenzilketazin aus Hydrazibenzil und Benzil.

p-Toluoinhydrazin,

$$\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.CHOH \\ | \\ CH_3.C_6H_4.C{=}N{-}NH_2 \end{matrix},$$

wurde durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf p-Toluoin erhalten und durch Erhitzen in das Ketazin übergeführt.

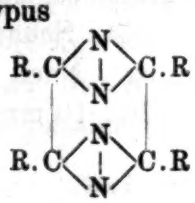
Die Reaktion verlief völlig analog der Bildung von Bisbenzilketazin aus Benzoinhydrazin. Wie dort, wurde auch hier neben dem erwarteten gelben Ketazin eine weiße sauerstofffreie, in glitzernden Nädelchen krystallisierende Verbindung, $C_{32}H_{28}N_2$, erhalten, welche durch ihre Schwerlöslichkeit in Äther und durch ihre hervorragende Beständigkeit gegen chemische Eingriffe, vor allem durch die Fähigkeit, sich in konzentrierter Schwefelsäure unzersetzt mit fuchsinroter Farbe aufzulösen, ausgezeichnet ist. Nach ihrer Zusammensetzung und ihrem ganzen Verhalten stellt diese Substanz zweifellos ein Homologes des Tetraphenylpyrazins dar und ist somit als das seither noch nicht beschriebene Tetra-p-tolylpyrazin von der Formel



zu betrachten. Der gelbe Körper erwies sich als völlig identisch mit dem aus Hydrazi-p-tolil erhaltenen Bis-p-tolilketazin,

$$\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.C{=}N{=}C.C_6H_4.CH_3 \\ | \qquad\quad | \\ CH_3.C_6H_4.CO \quad OC.C_6H_4.CH_3 \end{matrix}.$$

Versuche, die angestellt wurden, um aus Bishydrazi-Verbindungen durch Schmelzen mit den betreffenden o-Diketonen zu Bisketazinen vom Typus

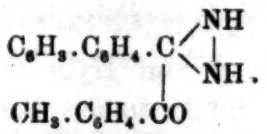


zu gelangen, erwiesen sich insofern als erfolglos, als Substanzen erhalten wurden, welche nicht sauerstofffrei waren.

Letztere wurden noch nicht näher untersucht.

Experimentelles.

Hydrazi-p-tolil (p-Tolyl-p-toluoyl-hydrazimethylen):



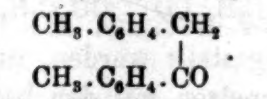
9 g p-Tolil[1]) wurden in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst, mit 2,5 g Hydrazinhydrat versetzt und einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit hatten sich aus der rötlich gelben Flüssigkeit hellgelbe Nädelchen abgeschieden. Diese wurden nach dem Erkalten abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, wobei sich die Substanz weiß färbte. Ausbeute fast theoretisch. Smp. 139°—140°; bei 180° tritt Zerfall unter Stickstoffentwicklung ein.

0,1070 g gaben 0,2984 g CO_2 und 0,0619 g H_2O.
0,1498 g gaben 14,0 ccm N bei 14° und 758 mm.

	Berechnet auf $C_{16}H_{16}ON_2$ (252):	Gefunden:
C	76,19	76,06 %
H	6,35	6,43 „
N	11,11	10,97 „.

In Alkohol ist Hydrazi-p-tolil in der Hitze sehr leicht, in der Kälte nur mäßig löslich; analog verhält es sich gegen Benzol und Äther, in welchem es in der Kälte jedoch fast unlöslich ist. In Eisessig ist es schon in der Kälte sehr leicht löslich.

Desoxy-p-toluoin (aus Hydrazi-p-tolil):



2 g Hydrazi-p-tolil wurden bei stark vermindertem Druck allmählich im Luftbade erhitzt. Schon beim Schmelzen begann eine lebhafte Gasentwicklung. Nach deren Beendigung wurde der Rückstand destilliert. Bei 10 mm ging zwischen 202° bis

---

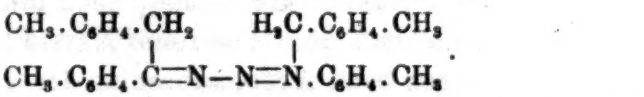
[1]) Stierlin, Ber. 22, 381 (1889).

210° eine Fraktion über, die beim Erkalten alsbald erstarrte; bei weiterem Erhitzen destillierte gegen 310° ein öliges Produkt. Beim Erhitzen des Hydrazi-p-tolils unter gewöhnlichem Druck entwickelte sich neben Stickstoff auch Ammoniak. Durch Umkrystallisieren der erstarrten Fraktionen aus Alkohol wurden strahlige Krystalle vom Smp. 102° erhalten. Den gleichen Schmelzpunkt fand Stierlin[1]) für auf anderem Wege gewonnenes Desoxy-p-toluoin. Ausbeute etwa 40%.

0,1244 g gaben 0,3894 g CO_2 und 0,0821 g H_2O.

	Berechnet auf $C_{16}H_{16}O$ (224):	Gefunden:
C	85,70	85,37 %
H	7,15	7,33 „ .

Bis-p-toluyl-p-tolyl-azimethylen:

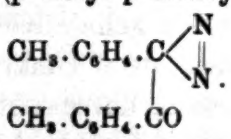


Desoxy-p-toluoin und Hydrazinhydrat treten in der Kälte nicht miteinander in Reaktion; durch Erhitzen äquimolekularer Mengen auf dem Wasserbad im offenen Gefäß sowie im Druckrohr wurde ein in gelben Nädelchen krystallisierender Körper vom Smp. 155°—156° erhalten.

0,0950 g gaben 5,8 ccm N bei 27° und 752 mm.

	Berechnet auf $C_{32}H_{32}N_2$ (444):	Gefunden:
N	6,31	6,66 %.

Azo-p-tolil (p-Tolyl-p-toluoylazomethylen):



0,5 g Hydrazi-p-tolil wurden in möglichst wenig Benzol gelöst, mit einem beträchtlichen Überschuß an gelbem Quecksilberoxyd versetzt und anhaltend geschüttelt. Nach etwa zwölfstündiger Einwirkung in der Kälte war die Flüssigkeit intensiv orangerot gefärbt. Nach dem Filtrieren wurde ein kräftiger Luftstrom durchgeblasen. Der hinterbleibende, zähe, rote Körper wurde sofort auf Ton abgepreßt, in wasserfreiem Äther aufgenommen und durch Verdunsten des Äthers in roten, durchsichtigen Krystallen vom Smp. 84° erhalten.

[1]) Ber. 22, 383 (1889).

0,1252 g gaben 0,3512 g CO_2 und 0,0620 g H_2O.
0,0480 g gaben 5,0 ccm N bei 30° und 760 mm.

	Berechnet auf $C_{16}H_{14}ON_2$ (250):	Gefunden:
C	76,8	76,52 %
H	5,6	5,50 „
N	11,2	11,30 „.

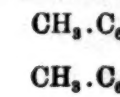
Das Molekulargewicht wurde durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Benzollösung bestimmt:

0,0854 g gaben in 19,425 g Benzol 0,094° Depression.
0,2324 g gaben in 19,425 g Benzol 0,245° Depression.

Berechnet für $C_{16}H_{14}ON_2$	Gefunden:	
Mol.-Gew. 250:	229	239.

Azo-p-tolil löst sich leicht in Äther und Alkohol. Die Lösung entfärbt sich beim Versetzen mit wäßriger Salzsäure unter lebhafter Stickstoffentwicklung; auch mit Jod oder Brom entwickelt sich lebhaft Gas. Die roten Krystalle der Azoverbindung verschmieren beim Aufbewahren an der Luft oder im geschlossenen Gefäß und verlieren unter Aufblähen ihre Farbe.

Dibromdesoxy-p-toluoin:

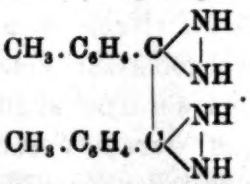


0,5 g Azo-p-tolil wurden in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und so lange mit einer ebensolchen Lösung von Brom allmählich versetzt, als letzteres entfärbt wurde. Hierauf wurde das Lösungsmittel verdampft und der ölige Rückstand mit Äther extrahiert, wobei ein gelber Körper vom Smp. 117° bis 120° zurückblieb. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther schmolzen die fast farblosen, durchsichtigen Blättchen bei 120°.

0,1454 g gaben nach Carius 0,1420 g AgBr.

	Berechnet auf $C_{16}H_{14}OBr_2$ (382):	Gefunden:
Br	41,88	41,56 %.

Bishydrazi-p-tolil (Di-p-tolylbishydrazimethylen):



2 g p-Tolil wurden mit 1 g Hydrazinhydrat und wenigen Tropfen Alkohol 24 Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt.

Der nach dem Erkalten zu langen, gelb gefärbten, strahlig angeordneten Kristallen erstarrte Röhreninhalt wurde durch Krystallisation aus Alkohol in rein weißen Nadeln erhalten. Smp. 137°; bei weiterem Erhitzen trat gegen 200° Zersetzung ein.

0,0998 g gaben 0,2633 g CO_2 und 0,0626 g H_2O.
0,1156 g gaben 21,2 ccm N bei 16° und 755,5 mm.

	Berechnet auf $C_{16}H_{18}N_4$ (266):	Gefunden:
C	72,17	71,95 %
H	6,76	6,97 „
N	21,07	21,26 „.

In Äther, Benzol und Eisessig ist Bishydrazi-p-tolil schon in der Kälte leicht löslich, in Alkohol löst es sich in der Hitze sehr leicht, in der Kälte hingegen nur mäßig.

p-Dimethyltolan (aus Bishydrazi-p-tolil),

$$\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.C \\ \| \\ CH_3.C_6H_4.C \end{matrix}.$$

2 g Bishydrazi-p-tolil wurden in benzolischer Lösung mit überschüssigem gelben Quecksilberoxyd versetzt und stehen gelassen. In der Kälte färbte sich die Lösung zunächst rot, begann aber sehr bald Gas zu entwickeln. Die Gasentwicklung war nach eintägigem Stehen beendet. Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wurde von dem schwarz gewordenen Quecksilberrückstand abfiltriert und eingedampft. Beim Umkrystallisieren des schwach gelben Rückstandes aus Alkohol wurden lange farblose Nadeln in fast quantitativer Ausbeute erhalten; Smp. 136°, wie auch Goldschmidt und Hepp[1]) für das auf anderem Wege bereitete p-Dimethyltolan fanden.

0,1363 g gaben 0,4645 g CO_2 und 0,0853 g H_2O.

	Berechnet auf $C_{16}H_{14}$ (206):	Gefunden:
C	93,2	92,95 %
H	6,8	6,95 „.

Bisbenzilketazin: $$\begin{matrix} C_6H_5.C{=}N_2{=}C.C_6H_5 \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_5.CO \quad OC.C_6H_5 \end{matrix}.$$

I. Darstellung aus Hydrazibenzil und konzentrierter Schwefelsäure.

2 g Hydrazibenzil wurden unter Verreiben in konzentrierter Schwefelsäure in Lösung gebracht. Die intensiv gelbe Lösung

[1]) Ber. 6, 1505 (1873).

zeigte die Eigenschaft, die Glaswandungen des Gefäßes tiefgelb anzufärben. Noch ehe die Gesamtmenge gelöst ist, wird die Flüssigkeit durch Glaswolle in viel Eiswasser hineinfiltriert. Hierbei scheidet sich ein gelber, zähflüssiger Körper ab, der filtriert, mit Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und über Nacht stehen gelassen wurde. Das nunmehr krystallinisch erstarrte Produkt begann bei 171° zu sintern und war bei 191° klar geschmolzen. Erst nach oftmaligem Umkrystallisieren aus Benzol und hierauf aus Alkohol wurde ein scharfer Schmelzpunkt bei 202° erhalten.

0,1131 g gaben 0,3338 g CO_2 und 0,0511 g H_2O.
0,1092 g gaben 6,8 ccm N bei 17° und 741,6 mm.

	Berechnet für $C_{28}H_{20}O_2N_2$ (416):	Gefunden:
C	80,77	80,50 %
H	4,81	5,02 „
N	6,73	7,05 „.

Aus dem schwefelsauren Filtrat wurde mit Benzaldehyd eine reichliche Menge Benzaldazin vom Smp. 93° gefällt.

Aus der alkoholischen Mutterlauge des Bisbenzilketazins schieden sich prächtige gelbe, durchsichtige Krystalle (0,35 g. ab vom Smp. 95°, die in Alkohol sehr leicht löslich waren Mit Benzaldazin verrieben, trat starke Erniedrigung des Schmelzpunktes ein. Beim Verbrennen mit Kupferoxyd, wie beim Erhitzen mit metallischem Natrium konnte kein Stickstoff nachgewiesen werden. Die Substanz ist dem Schmelzpunkt und ihrem sonstigem Verhalten nach mit Benzil identisch

II. Darstellung aus Hydrazibenzil und Benzil.

Äquimolekulare Mengen Hydrazibenzil und Benzil gaben beim Zusammenschmelzen eine wenig gute Ausbeute. Am besten verfährt man wie folgt: 0,23 g Hydrazibenzil wurden mit mehr als der berechneten Menge (0,26 g) Benzil verrieben und im Fraktionierkölbchen im Luftbade allmählich auf 200° erhitzt. Hierbei wurde die Bildung von Wassertropfen am oberen, kalten Teile des Gefäßes wahrgenommen. Nach dem Erkalten wurde der erstarrte Kolbeninhalt zur Entfernung des überschüssigen Benzils mit Alkohol aufgekocht. Der zurückbleibende Körper schmolz, aus Benzol umkrystallisiert, scharf bei 202°.

0,2694 g gaben 0,7950 g CO_2 und 0,1230 g H_2O.
0,1264 g gaben 7,8 ccm N bei 26° und 758 mm.

	Berechnet auf $C_{28}H_{20}O_2N_2$ (416):	Gefunden:
C	80,77	80,48 %
H	4,81	5,07 „
N	6,73	6,83 „.

Das Molekulargewicht wurde durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Benzollösung bestimmt.

0,0360 g gaben in 16,806 g Benzol 0,027° Depression.
0,0688 g gaben in 15,293 g Benzol 0,055° Depression.

Berechnet für $C_{28}H_{20}O_2N_2$:	Gefunden:	
Mol.-Gew. 416	389	401.

Bisbenzilketazin löst sich in Alkohol in der Kälte fast gar nicht, in der Hitze nur wenig. In Essigsäure und Benzol ist es in der Kälte schwer, in der Wärme sehr leicht löslich. In Äther ist es nur wenig löslich.

Die Verbindung ist identisch mit dem von Curtius und Blumer[1]) beschriebenen Bisbenzoylphenylazimethylen.

Zersetzung von Bisbenzilketazin durch Mineralsäuren und Alkalien.

I. 0,2 g Bisbenzilketazin wurden unter Erwärmen in etwa 100 ccm Alkohol gelöst und mehrere Stunden lang mit der gleichen Menge verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten blieb die Lösung klar; eine Probe reduzierte ammoniakalische Silberlösung nicht, eine andere Probe gab nach dem Abdampfen des Alkohols und Verdünnen mit Wasser mit Benzaldehyd keine Fällung.

II. Auch durch 6stündiges Erhitzen im Rohr mit verdünnter Schwefelsäure auf 160° wurde Bisbenzilketazin nicht verändert. Die Substanz blieb fast ungelöst. Die Lösung zeigte keine reduzierenden Eigenschaften.

III. Konzentrierte Schwefelsäure dagegen spaltet Bisbenzilketazin quantitativ in Benzil und Hydrazinsulfat. 0,25 g wurden mit viel konzentrierter Schwefelsäure mehrere Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die gelbe, die Glaswandungen färbende Lösung verlor dabei ihre Farbe. Sie wurde in Wasser eingetragen und aufgekocht. Das anfangs

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 132 (1895).

ölig ausgeschiedene Benzil erstarrte beim Erkalten zu einer festen, gelben krystallinischen Masse vom Smp. 95°. Aus dem Filtrate wurde durch tropfenweises Eintragen von Benzaldehyd, Ausäthern und Abdampfen des Äthers Benzaldazin vom Smp. 93° erhalten.

	Berechnet:	Gefunden:
Benzil	0,252 g	0,23 g
Benzaldazin	0,125 g	0,12 g.

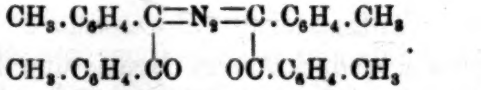
IV. 0,2 g Bisbenzilketazin wurden mit 100 ccm wäßrig-alkoholischer Natronlauge gekocht. Schon nach kurzer Zeit reduzierte eine Probe ammoniakalische Silberlösung. Nun wurde der Alkohol verdampft, die zurückbleibende alkalische Lösung mit Wasser verdünnt, angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die wäßrige Lösung gab mit Benzaldehyd Benzaldazin, die ätherische Schicht beim Verdunsten Benzil.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Diphenylmethylenhydrazin, $(C_6H_5)_2C:N.NH_2$.

0,5 g Diphenylmethylenhydrazin, nach dem Verfahren von Curtius und Rauterberg[1]) dargestellt, wurden in konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Beim Eintragen der blaßgelben Lösung in Wasser schied sich ein Öl als milchige Trübung ab. Das Öl wurde in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Pottasche durch Abdunsten vom Äther befreit. Die Substanz siedete unzersetzt bei 296°. Durch Einimpfen eines Benzophenonkryställchens erstarrte sie in nadeligen Krystallen vom Smp. 46° und erwies sich somit als Benzophenon. Aus dem wäßrigen Filtrat wurde durch Benzaldehyd Benzaldazin vom Smp. 93° gewonnen.

	Berechnet:	Gefunden:
Benzophenon	0,464 g	0,43 g
Benzaldazin	0,531 g	0,42 g.

Bis-p-tolilketazin:



I. Darstellung aus Hydrazi-p-tolil und konzentrierter Schwefelsäure.

2 g Hydrazi-p-tolil wurden in konzentrierter Schwefelsäure zum größten Teil in Lösung gebracht. Die rotstichig-gelbe

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 194 (1891).

Lösung gab, sofort in Eiswasser gegossen, eine zähe, in kurzer Zeit erhärtende Masse, die durch Auskochen mit Alkohol, in welchem sie nur wenig löslich ist, von Nebenprodukten befreit und hierauf mehrmals aus Benzol umkrystallisiert wurde. Die so erhaltenen gelben körnigen Krystalle schmolzen bei 248°.

0,1835 g gaben 0,5454 g CO_2 und 0,1023 g H_2O.
0,1483 g gaben 8,5 ccm N bei 24° und 738 mm.

	Berechnet auf $C_{33}H_{28}O_2N_2$ (472):	Gefunden:
C	81,36	81,06 %
H	5,93	6,20 „
N	5,93	6,23 „.

0,25 g Bis-p-tolilketazin wurden in konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Nach einwöchigem Stehen war die ursprünglich gelbe, im durchfallenden Licht rote Lösung entfärbt. Nach dem Eingießen in Wasser und Aufkochen wurden das gebildete p-Tolil und Hydrazin in gleicher Weise, wie bei der Zersetzung des Bisbenzilketazins, quantitativ bestimmt.

	Berechnet:	Gefunden:
p-Tolil	0,252 g	0,23 g
Benzaldazin	0,110 g	0,10 g.

II. Darstellung aus Hydrazi-p-tolil und p-Tolil.

0,25 g Hydrazi-p-tolil wurden mit 0,3 g p-Tolil innig vermischt und im Luftbade allmählich auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde zur Entfernung des überschüssigen p-Tolils mit Alkohol aufgekocht und der feste Rückstand aus Benzol umkrystallisiert. Intensiv gelbe körnige Krystalle vom Smp. 248°.

0,1250 g gaben 0,3784 g CO_2 und 0,0683 g H_2O.
0,1094 g gaben 6,2 ccm N bei 24° und 743 mm.

	Berechnet auf $C_{33}H_{28}O_2N_2$ (472):	Gefunden:
C	81,36	81,47 %
H	5,93	6,07 „
N	5,93	6,21 „.

Zur Spaltung mit konzentrierter Schwefelsäure wurden 0,25 g der erhaltenen Substanz wie unter I. behandelt.

	Berechnet:	Gefunden:
p-Tolil	0,252 g	0,24 g
Benzaldazin	0,110 g	0,10 g.

Bis-p-tolilketazin löst sich in kaltem Alkohol fast gar nicht, in heißem nur wenig. In Äther ist seine Löslichkeit

sowohl in der Kälte, wie auch in der Wärme gering. In Benzol und Eisessig ist es in der Kälte wenig, in der Hitze sehr leicht löslich.

p-Toluoinhydrazin: $\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.CHOH \\ | \\ CH_3.C_6H_4.C{=}N{-}NH_2 \end{matrix}$.

2,4 g p-Toluoin[1]) wurden mit 0,5 g Hydrazinhydrat fünf Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach einwöchigem Stehen in der Kälte wurde die zähe Masse mit Alkohol angerieben, wobei der ölige Bestandteil in Lösung ging und ein fester Körper zurückblieb. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig wurden farblose, kleine Nadeln erhalten vom Schmelzpunkt 287°. Diese waren sublimierbar und gaben mit konzentrierter Schwefelsäure eine intensiv fuchsinrote Lösung von großem Färbevermögen, welches selbst nach mehrwöchigem Stehen nicht vermindert war; beim Eingießen der roten schwefelsauren Lösung in viel Wasser schied sich der unveränderte Körper farblos wieder aus. Nach diesem Verhalten und nach der Analyse stellt die Substanz Tetra-p-tolylpyrazin dar.

0,0824 g gaben verbrannt 4,7 ccm Stickstoff bei 16,5° und 758 mm.

	Berechnet auf $C_{32}H_{28}N_2$ (440):	Gefunden:
N	6,36	6,62 %.

Aus der alkoholischen Lösung wurde durch Abdunsten nach längerem Stehen neben einem weiteren Anteil des bei 287° schmelzenden Körpers eine Substanz vom Smp. 147° bis 148°, jedoch nur in geringer Menge, gewonnen.

Eine bessere Ausbeute des niedrig schmelzenden Körpers wurde erzielt durch folgende Abänderung des Verfahrens: 0,5 g Toluoin und 0,5 g Hydrazinhydrat wurden fünf Stunden lang gekocht. Nach dreiwöchigem Stehen wurde das zähe Produkt mit wenig Äther extrahiert und der feste Rückstand mehrmals aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen, rein weißen, dünnen Nadeln schmolzen bei 147° bis 148° und zeigten die Zusammensetzung des p-Toluoinhydrazins.

0,0736 g gaben 0,2024 g CO_2 und 0,0490 g H_2O.
0,1199 g gaben 12,2 ccm N bei 28° und 754 mm.

[1]) Stierlin, Ber. 22, 380 (1889).

	Berechnet auf $C_{16}H_{18}ON_2$ (254):	Gefunden:
C	75,59	75,01 %
H	7,09	7,40 „
N	11,02	11,08 „.

p-Toluoinhydrazin ging in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelber, rasch verschwindender Farbe in Lösung. Schon nach kurzer Zeit war der Ton in Braunschwarz umgeschlagen. Beim Eingießen in Wasser entstand eine schwarze Schmiere, im Filtrat hiervon konnte Hydrazin nachgewiesen werden. Daß der bei 147°—148° schmelzende Körper p-Toluoinhydrazin ist, wird weiter dadurch bestätigt, daß p-Toluoin in konzentrierter Schwefelsäure dieselbe Gelbfärbung mit raschem Übergang in Braunschwarz und Schmierenbildung beim Eingießen in Wasser zeigt, wie solche bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf obige Substanz beobachtet wurden.

Erhitzen von p-Toluoinhydrazin. 1 g p-Toluoinhydrazin wurde in einem mit Gasableitungsrohr versehenen Kölbchen im Ölbad 5 Stunden lang auf 185° erhitzt; dabei trat Abspaltung von Ammoniak ein, wie mittels Nesslers Reagenz festgestellt wurde. Das nach dem Erkalten aus einer roten zähen Masse bestehende Produkt wurde mit Alkohol ausgekocht. Dabei blieb ein weißer, unlöslicher Körper zurück. Derselbe krystallisierte aus Eisessig in weißen, glitzernden Nadeln vom Smp. 287° und erwies sich hierdurch, sowie durch seine fuchsinfarbige Lösung in konzentrierter Schwefelsäure als identisch mit dem oben beschriebenen Tetra-p-tolylpyrazin.

Aus dem alkoholischen Filtrat wurde durch Einengen ein Körper erhalten, der nach öfterem Umkrystallisieren aus Benzol gelbe Nädelchen vom Smp. 247°—248° bildete. Ein Gemisch dieser Substanz mit dem nach den früher angegebenen Methoden gewonnenen Bis-p-tolilketazin zeigte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Auch wurde die Verbindung durch mehrtägiges Stehen der intensiv gelben schwefelsauren Lösung in p-Tolil und Hydrazinsulfat gespalten.

0,1738 g gaben 0,5166 g CO_2 und 0,0960 g H_2O.
0,1382 g gaben 7,8 ccm N bei 25° und 747 mm.

	Berechnet für $C_{32}H_{28}O_2N_2$ (472):	Gefunden:
C	81,36	81,08 %
H	5,93	6,14 „
N	5,93	6,17 „.

Bishydrazibenzil und Benzil.

Äquimolekulare Mengen von Bishydrazibenzil und Benzil wurden im Luftbade allmählich auf 140° erhitzt. Da bei dieser Temperatur bereits merkliche Gasentwicklung eintrat, wurde die Reaktion unterbrochen. Nach dem Erkalten wurde die erstarrte Schmelze mit heißem Alkohol ausgezogen, wodurch die Hauptmenge in Lösung ging. Der ungelöste Anteil ergab nach dem Umkrystallisieren aus Benzol gelbe Krystalle vom Smp. 268°. Aus der alkoholischen Lösung wurde dagegen eine gleichfalls gelbe Substanz vom Smp. 179° erhalten, die bei der Analyse nachstehende Zahlen lieferte:

I. 0,1130 g gaben 0,3268 g CO_2 und 0,0536 g H_2O.
0,1456 g gaben 11,6 ccm N bei 17° und 758 mm.

II. 0,1202 g gaben 0,3499 g CO_2 und 0,0618 g H_2O.
0,1780 g gaben 14,4 ccm N bei 19° und 756 mm.

Gefunden:	I.	II.
C	78,88	79,39 %
H	5,27	5,71 „
N	9,22	9,25 „.

Aus diesen Werten berechnet sich die empirische Formel $C_{20}H_{16}ON_2$ (300).

Die Analyse des Körpers vom Smp. 268° ergab:

0,1274 g gaben 0,3708 g CO_2 und 0,0605 g H_2O.
0,0966 g gaben 11,0 ccm N bei 23° und 759,5 mm.
Gefunden: C 79,38 H 5,28 N 12,83 %.

Diese Zahlen würden einer Formel $C_{30}H_{24}ON_4$ (456) entsprechen können.

Bishydrazi-p-tolil und p-Tolil.

1 g Bishydrazi-p-tolil wurde mit der äquimolekularen Menge p-Tolil im Luftbade bis auf 200° erhitzt, bei welcher Temperatur Gasentwicklung eintrat. Das erkaltete Produkt wurde aus heißem Alkohol mehrfach umkrystallisiert und so in Form von gelben Krystallen vom Smp. 218° erhalten.

Dieser Körper wurde noch nicht weiter untersucht.

Experimentell abgeschlossen, Heidelberg 1900.

Zur Kenntnis der Salzbildung bei Aminophenolen;

von

W. Suida.

Bei meinen Studien über Salzbildung von Farbstoffen[1]) drängte sich mir die Frage auf, wie sich amphoter wirkende Substanzen zu einander verhalten mögen. Ich wählte zu der Beantwortung dieser Frage zunächst wohl definierte Substanzen, nämlich die aromatischen Monaminosäuren und die Monaminophenole, von welchen die ersteren einen mehr sauren Charakter besitzen als die letzteren. Prinzipiell konnte bei diesen Versuchen als Lösungsmittel der genannten Substanzen nur Wasser in Betracht kommen, da nur diesem in der Färberei der animalischen Fasern eine wichtige Rolle zukommt.

In der Literatur finden sich nur wenige Salze der Aminophenole mit organischen Säuren beschrieben. Vom o-Aminophenol ist das Acetat (Smp. 150°)[2]) und vom p-Aminophenol sind das Acetat (Smp. 183°) und das Bitartrat (Smp. 216°) beschrieben[3]), während über die Salze des m-Aminophenols mit organischen Säuren keine Angaben aufgefunden werden konnten.

Es war zu vermuten, daß solche Salze nicht sehr beständig sein werden, insbesondere jene des o-Aminophenols, da bei diesem Körper die Nähe der Phenolhydroxylgruppe eine Abschwächung des Basencharakters herbeiführen kann. Da andererseits das o-Aminophenol relativ leicht in Oxazole übergeht, erschien es nicht ausgeschlossen, daß bei längerer Einwirkung von Säuren, selbst in wäßriger Lösung, eine Oxazolbildung eintreten könnte. Deshalb ging ich bei allen zu beschreibenden Versuchen so vor, daß ich ein Gemenge

[1]) Siehe Z. f. physiolog. Chem. **50**, 174; Z. f. Farben-Industrie **6**, 41; Z. f. Farben-Industrie **1907**, S. 365; Monatsh. f. Chem. **29**, 937 (1908); **31**, 643; Z. f. physiolog. Chem. **68**, 381, 391.

[2]) Beilsteins Handbuch, III. Aufl., II. Bd., S. 702.

[3]) Daselbst, S. 716.

von Säure und Aminophenol im Verhältnis gleicher Moleküle (bei einbasischen Säuren) mit der eben zur Lösung in der Hitze notwendigen Menge Wasser übergoß und das Ganze rasch zum Sieden erhitzte. In den meisten Fällen trat sofort Lösung der Substanzen ein. Dann wurde durch ein Filter gegossen und das Filtrat abkühlen gelassen. Meist trat dann (wenn nicht zu viel Wasser verwendet worden war), eine reichliche Ausscheidung von Krystallen ein, welche nach eintägigem Stehenlassen von der Mutterlauge abfiltriert, mit Wasser rasch abgewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Die so gewonnenen Präparate wurden dann über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet und untersucht. Bei den meisten Versuchen war die so erzielte Menge der Krystalle so groß, daß sie mindestens die Hälfte der Summe der angewandten Substanzen betrug. Trat in einigen seltenen Fällen beim Abkühlen nur eine geringe oder gar keine Krystallausscheidung ein, so wurde die Lösung auf dem Wasserbade etwas eingeengt, wieder filtriert und abgekühlt und so eine reichlichere Ausscheidung von Krystallen bewirkt.

I. Anthranilsäure und Aminophenole.

o-Aminophenol.

Die Verbindung krystallisiert in kurzen, rotorange gefärbten Prismen, welche sich schon unter 100° unter Ausstoßen von Dämpfen zersetzen, ohne vorher zu schmelzen.

0,1789 g gaben 0,4160 g CO_2 und 0,0963 g H_2O.
0,3099 g gaben 30,6 ccm N bei 16° und 739 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:
C	63,41	63,42 %
H	5,69	5,98 „
N	11,38	11,13 „.

m-Aminophenol.

Die Krystalle bestanden aus zolllangen, schwach bräunlich gefärbten Prismen vom Smp. 144°.

0,2860 g gaben 0,6431 g CO_2 und 0,1338 g H_2O.
0,3639 g gaben 32,8 ccm N bei 21° und 748 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_7O_2N$:	Gefunden:
C	61,31	61,33 %
H	5,11	5,19 „
N	10,22	10,04 „.

p-Aminophenol.

Als erstes faßbares Produkt wurden neben geringen Mengen schwarzbrauner amorpher Substanz schwach bräunlich gefärbte prismatische Krystalle erhalten, welche bei 144° schmolzen.

0,1424 g gaben 0,3191 g CO_2 und 0,0633 g H_2O.
0,4325 g gaben 39,4 ccm N bei 18° und 746 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_7O_2N$:	Gefunden:
C	61,31	61,11 %
H	5,11	4,93 „
N	10,22	10,27 „.

II. m-Aminobenzoesäure und Aminophenole.

o-Aminophenol.

Es wurden rote, zu Drusen vereinigte, kurze, dicke Prismen erhalten, welche sich bei 100° schon zersetzen, ohne vorher zu schmelzen.

0,1747 g gaben 0,4050 g CO_2 und 0,0892 g H_2O.
0,2096 g gaben 20,8 ccm N bei 10° und 740 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:
C	63,41	63,22 %
H	5,69	5,67 „
N	11,38	11,56 „.

m-Aminophenol.

Es hatte sich ein feines, schwach grau gefärbtes Krystallmehl ausgeschieden, welches den Schmelzp. 171°—172° zeigte.

0,1172 g gaben 0,2634 g CO_2 und 0,0542 g H_2O.
0,2078 g gaben 19,7 ccm N bei 16° und 744 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_7O_2N$:	Gefunden:
C	61,31	61,29 %
H	5,11	5,14 „
N	10,22	10,73 „.

p-Aminophenol.

Bei diesem Versuch hatte sich ebenfalls ein feines, schwach bräunlich gefärbtes, bei 171° schmelzendes Krystallmehl ausgeschieden.

0,1387 g gaben 0,3121 g CO_2 und 0,0624 g H_2O.
0,2181 g gaben 19,7 ccm N bei 17° und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_7O_2N$:	Gefunden:
C	61,31	61,19 %
H	5,11	5,0 „
N	10,22	10,58 „.

III. p-Aminobenzoesäure und Aminophenole.

o-Aminophenol.

Die Ausscheidung bestand aus braunroten, kurzen, dicken, zu harten Drusen vereinigten prismatischen Krystallen, welche bei 139° zu einer tiefroten Flüssigkeit schmelzen.

0,1684 g gaben 0,3896 g CO_2 und 0,0869 g H_2O.
0,2705 g gaben 27,55 ccm N bei 18,5° und 749 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:
C	63,41	63,09 %
H	5,69	5,73 „
N	11,38	11,51 „.

m-Aminophenol.

Es wurden hellgrau gefärbte nadelförmige Krystalle erhalten, welche den Smp. 182° zeigten.

0,1504 g gaben 0,3364 g CO_2 und 0,0685 g H_2O.
0,2336 g gaben 21,8 ccm N bei 19° und 746,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_7O_2N$:	Gefunden:
C	61,31	61,00 %
H	5,11	5,09 „
N	10,22	10,48 „.

p-Aminophenol.

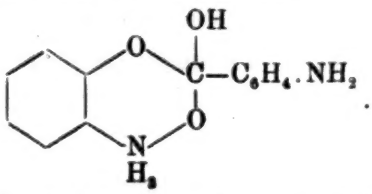
Die erhaltene Ausscheidung bestand aus schwach bräunlich gefärbten Prismen, welche bei 185°—186° schmolzen.

0,1673 g gaben 0,3743 g CO_2 und 0,0762 g H_2O.
0,2443 g gaben 23,2 ccm N bei 20° und 748 mm Druck.

	Berechnet für $C_7H_7O_2N$:	Gefunden:
C	61,31	61,02 %
H	5,11	5,09 „
N	10,22	10,64 „.

Diese Versuchsreihe ergab zunächst die überraschende Tatsache, daß unter den gegebenen Bedingungen gerade das o-Aminophenol, und nur dieses, mit den drei Aminobenzoesäuren Salze bilden kann. Es ließ sich ferner daraus schließen, daß die Aminogruppe der Aminobenzoesäuren und ihre Stel-

lung zur Carboxylgruppe keinen Einfluß auf die Fähigkeit dieser Säuren, mit Aminophenolen Salze zu bilden, ausüben Die Fähigkeit des o-Aminophenols, mit organischen Säuren recht beständige Salze zu liefern, mußte also einen tieferen Grund als den der gewöhnlichen Bildung von Ammoniumsalzen haben und mußte durch die Orthostellung der Amino- und Hydroxylgruppe im Benzol bedingt sein. Letztere beiden Gruppen müssen bei der Salzbildung beteiligt sein. Ohne Hilfsvalenzen heranzuziehen, findet man eine Erklärung dieser Tatsachen in der Aufrichtung des doppelt gebundenen Sauerstoffatomes der Carboxylgruppe, bzw. in der Bildung von Salzen der Ortho-Carbonsäuren, z. B.:



Da diese Salze durch Austritt von 2 Mol. Wasser unter Ringverengerung Oxazole liefern können, so wäre die Bildung derselben als eine Vorstufe bei der Entstehung der Oxazole anzusehen.

Um festzustellen, ob dieses Salzbildungsvermögen auch anderen Carbonsäuren zukomme, wurden die Versuche auf Ameisensäure, Benzoesäure, Phenylessigsäure und Sulfanilsäure ausgedehnt. Hierbei wurde in ganz gleicher Weise, also in Gegenwart von Wasser verfahren, wie dies für die Aminobenzoesäuren beschrieben wurde (die Operationen dauerten nicht länger als 5 Minuten, die Zeit, welche bis zum Auflösen der Substanzen in heißem Wasser notwendig war).

Benzoesäure und Aminophenole.

Benzoesäure wurde im Verhältnis von 1:1 Molekül mit den Aminophenolen gemischt, mit wenig Wasser zum Kochen erhitzt und die Lösung nach dem Filtrieren erkalten gelassen.

o-Aminophenol lieferte gelbbraune bis braunrote, kurze, dicke, prismatische Krystalle.

0,3687 g derselben, über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, gaben 21,3 ccm N bei 20° und 757 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}O_2N$:	Gefunden:
N	6,06	6,54 %.

Erhitzt man die Krystalle am kochenden Wasserbade oder bei 100° im Trockenkasten, so sublimiert allmählich die ganze enthaltene Benzoesäure ab und es hinterbleibt das bei 170° (gefunden 171°) schmelzende o-Aminophenol.

m- und p-Aminophenol ergaben in gleicher Art reichliche, aus platten Nadeln bestehende Krystallisationen, welche stickstofffrei waren und dem Smp. von 121° bzw. 120° zufolge aus reiner Benzoesäure bestanden.

Diese Versuche zeigen, daß wieder nur das o-Aminophenol zur Salzbildung mit Benzoesäure neigt.

Phenylessigsäure und Aminophenole.

o-Aminophenol lieferte mit Phenylessigsäure in der öfters angegebenen Art einheitlich aussehende farblose Krystallblättchen, welche bei 120° sintern und bei 130°—131° schmelzen.

0,2032 g der über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Substanz gaben 10,0 ccm N bei 12° und 745 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}O_3N$:	Gefunden:
N	5,71	5,72 %.

m-Aminophenol ergab im gleichen Versuche keine Krystallisation, sondern ein dunkel gefärbtes Öl, welches stark nach Phenylessigsäure roch.

p-Aminophenol, in gleicher Art behandelt, lieferte große farblose Blätter, welche stickstofffrei waren und bei 73° schmolzen (Phenylessigsäure schmilzt bei 76,4°).

Auch diese Versuche zeigen das hervorragende Salzbildungsvermögen des o-Aminophenols gegenüber jenem des m- und des p-Aminophenols.

Sulfanilsäure und Aminophenole.

Das Gemisch von Sulfanilsäure und Aminophenolen löst sich in Wasser beim Erwärmen relativ leicht auf, am schwersten jenes mit p-Aminophenol.

o-Aminophenol lieferte braunrote, prismatische Krystalle, welche bei 250° noch nicht schmelzen und nahezu unverändert sind.

0,4978 g der über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Substanz gaben 0,4095 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2SO_4$:	Gefunden:
S	11,35	11,39 %.

m-Aminophenol ergab flache, schwach grau gefärbte Prismen, welche über 250° sich erst zersetzen, ohne zu schmelzen.

0,1811 g der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0,2151 g Bariumsulfat.

0,3264 g gaben 25,3 ccm N bei 16° und 749 mm Druck.

	Berechnet für $C_6H_7NSO_3$:	Gefunden: [1])
N	8,09	8,86 %
S	18,49	16,32 „ .

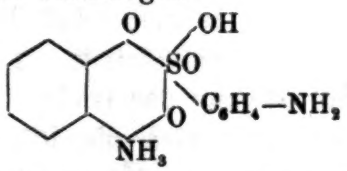
p-Aminophenol lieferte schwefelhaltige, fast farblose, glänzende Blätter, welche ebenfalls oberhalb 250° erst sich zersetzten, ohne vorher zu schmelzen.

0,2326 g der über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Substanz gaben 16,1 ccm N bei 17° und 753 mm Druck.

0,2628 g Substanz, ebenso getrocknet, gaben 18,0 ccm N bei 17° und 758,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_6H_7NSO_3$:	Gefunden:	
N	8,09	7,92	7,89 %.

Aus diesen Versuchen läßt sich schließen, daß auch Sulfosäuren sich in ähnlicher Art, aber nur mit dem o-Aminophenol zu Salzen vereinigen, und man kann die für Carbonsäuren gemachte Annahme der Aufrichtung eines doppelt gebundenen Sauerstoffatoms bei der Salzbildung mit o-Aminophenol auch hierher übertragen:



Das Formiat des o-Aminophenols konnte aus wäßriger Lösung des o-Aminophenols mit Ameisensäure in Form silberglänzender Blättchen vom Smp. 119° — 120° erhalten werden.

Um ganz sicher zu gehen, wurden die Filtrate von der ersten Krystallausscheidung in jedem Versuche weiter eingedampft und so neue Krystallisationen hervorgerufen. Die bei jedem Versuche so erzielten letzten Ausscheidungen wurden

[1]) Die Substanz war also noch recht unrein, doch bestand sie zweifellos im wesentlichen aus Sulfanilsäure.

geprüft, ob in ihnen derselbe Körper wie bei der ersten Ausscheidung oder der fehlende Bestandteil der ursprünglichen Mischung vorlag. Es gelang in der Tat leicht festzustellen, daß die aufeinander folgenden Krystallisationen der Versuche mit o-Aminophenol nur das jeweilige Salz dieser Base enthielt, während bei den Versuchen mit m- und p-Aminophenol stets der zweite Bestandteil der ursprünglichen Mischung (also das Aminophenol) im unverbundenen Zustand aufgefunden und durch den Schmelzpunkt oder die Reaktionen erkannt werden konnte. Endlich gelang es auch, die Salze des o-Aminophenols ohne Veränderung aus heißem Wasser umzukrystallisieren. Setzt man aber der heißen wäßrigen Lösung derselben Tierkohle zur Entfärbung zu, so wird offenbar das Verhältnis zwischen o-Aminophenol und der Säure verschoben und im Filtrat scheiden sich dann zweierlei Krystalle von deutlich verschiedener Form ab.[1])

Wie schon eingangs ausgeführt, konnte man die aus o-Aminophenol und Säuren durch Addition erhaltenen Salze als Vorstufen der Oxazolbildung ansehen, indem diese Salze bei geeigneter Behandlung unter Verlust von 2 Mol. Wasser unter Ringverengerung die Oxazole bilden konnten. Ich versuchte demnach zunächst das Verhalten dieser Salze bei höheren Temperaturen kennen zu lernen und erhitzte daher gewogene Mengen dieser Salze im Trockenschrank auf 100° bis 105°. Hierbei zeigte es sich, daß bei allen Salzen ein fortdauernder Gewichtsverlust eintritt. Derselbe ist bedingt teilweise durch Verflüchtigung des leichter flüchtigen Bestandteiles des Salzes, teilweise durch die Flüchtigkeit des Salzes selbst bei diesen Temperaturen. So zerlegten sich das Acetat und das Benzoat in die leichter flüchtigen Säuren und zurückbleibendes o-Aminophenol (welches übrigens bei den eingehaltenen Temperaturen auch in bemerkenswertem Maße flüchtig ist), während das Formiat und das Phenylacetat nach dem 10stündigen Erhitzen trotz des erlittenen Gewichtsverlustes (30—40 %) den unveränderten Schmelzpunkt der

[1]) Es ist dies eine Beobachtung, welche neuerdings die chemische Wirksamkeit der Tierkohle beweist, vgl. auch Ann. Chem. **357**, 95 und **361**, 353.

betreffenden Salze zeigten. Oxazole scheinen auf diese Art nicht entstanden zu sein.

Auffallend ist auch bei einigen der beschriebenen Salze des o-Aminophenols die Farbe. Schon gleich bei der Herstellung der Salze färbt sich die wäßrige Flüssigkeit tief orangerot; die entstehenden Salze der Benzoesäure, der Aminobenzoesäuren und der Sulfanilsäure erscheinen orangebraun gefärbt, während jene der Ameisensäure, Essigsäure und Phenylessigsäure fast farblos sind.

Die gewonnenen Resultate ließen vermuten, daß auch andere Körper mit Carbonylgruppen, wie die Ester, Salze der Säuren, Aldehyde und Ketone vor eintretenden Kondensationen Additionsverbindungen mit o-Aminophenol geben würden. Indes gelang mir dies bis jetzt, wenigstens in wäßriger Flüssigkeit, nicht nachzuweisen. Die Salze der Säuren reagieren so überhaupt nicht, während die anderen Substanzen teils leicht, teils schwer nur Kondensationsprodukte in Gegenwart von Wasser geben. So ergaben o-Aminophenol und Aceton oder o-Aminophenol und Acetessigester unter den eingehaltenen Bedingungen nur unverändertes o-Aminophenol (durch Analyse und Schmelzpunkt bestimmt). Oxalsäuredimethylester und o-Aminophenol lieferten Krystalle, deren Stickstoffgehalt auf ein o-Aminophenolsalz der o-Oxyphenyloxaminsäure schließen ließ.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_5N_2$:	Gefunden:
N	9,65	9,86 %.

Diese Annahme war gerechtfertigt, da das Produkt beim Trocknen bei 100°—105° Wasser verlor und in das bei 280° schmelzende o-Dioxydiphenyloxamid überging, welches bei der Analyse folgende Werte ergab:

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_4$:	Gefunden:
C	61,76	61,59 %
H	4,41	4,14 „
N	10,29	10,25 „.

Acetylaceton reagiert schon in der Kälte auf o-Aminophenol selbst in Gegenwart von Wasser. Es wurden zwei Versuche ganz analog der beschriebenen Darstellung der Salze durchgeführt, nur wurde das Verhältnis der Substanzen einmal 1:1 Mol., das andere Mal 1 Mol. Acetylaceton: 2 Mol. o-Aminophenol gewählt. Bei dem ersten Versuch krystallisierten

direkt lange graue Nadeln aus, während bei dem zweiten Versuch anfangs ein Gemisch von rhombischen Blättchen und grauen langen Nadeln, später nur die grauen Nadeln auskrystallisierten. Die in beiden Versuchen erzielten grauen Nadeln erwiesen sich als identisch, während die in dem einen Falle miterhaltenen rhombischen Blättchen leicht als o-Aminophenol erkannt werden konnten. Unter den gegebenen Umständen reagiert also immer nur 1 Mol. o-Aminophenol auf 1 Mol. Acetylaceton.

Die langen grauen Nadeln wurden aus heißem Wasser umkrystallisiert, schmolzen dann bei 186°—187° und wurden nun der Analyse unterworfen.

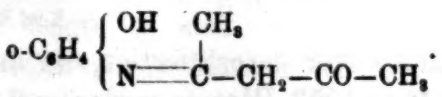
0,1661 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,4198 g CO_2 und 0,1035 g H_2O.

0,2580 g, bei 100° getrocknet, gaben 16,8 ccm N bei 14,5° und 743,5 mm Druck.

0,2754 g, bei 100° getrocknet, gaben 18,2 ccm N bei 15° und 745,8 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_2$:	Gefunden:	
C	69,11	68,93	— %
H	6,81	6,97	— „
N	7,33	7,44	7,55 „ .

Die Substanz ist also aus 1 Mol. Acetylaceton und 1 Mol. o-Aminophenol unter Austritt eines Moleküls Wasser entstanden und ist deren Konstitution zweifellos:



Die Versuche, aus dieser Substanz zu dem bekannten o-Oxy-α-γ-Dimethylchinolin zu gelangen, haben noch kein abschließendes Resultat ergeben, werden aber fortgesetzt.

Den Herren W. Siegmund, W. Schaefer und R. Schlögl, welche mich bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützt haben, sage ich meinen besten Dank.

Ein neuer Bestandteil des ätherischen Angelikawurzelöls;

von

E. Böcker und **Alfred Hahn.**

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Firma E. Sachsse & Co. in Leipzig.)

In dem durch Wasserdampfdestillation erhältlichen Angelikawurzelöl sind bisher folgende Verbindungen aufgefunden worden:

Beilstein und Wiegand[1]) stellten in den zuerst übergehenden Anteilen zwei Terpene vom Kp. 158° und 176° fest. Ferner erhielten sie einen bei 250° siedenden Kohlenwassersoff.

Nandin[2]) fand im Vorlauf des Angelikawurzelöls ein pfefferartig riechendes Terpen vom Kp. 166°.

Schimmel & Co.[3]) isolierten den Kohlenwasserstoff d-Phellandren.

Mit den höher siedenden Anteilen des ätherischen Angelikawurzelöls beschäftigten sich Ciamician und Silber.[4]) Sie untersuchten einen bei der Wasserdampfdestillation erhaltenen Ölnachlauf, der nach längerem Stehen Krystalle vom Smp. 74°—77° abschied. Substanzmangel verhinderte eine nähere Charakterisierung dieser festen Verbindung. Nach Entfernung der Krystalle wurde der besagte Nachlauf rektifiziert und dann verseift. Als nicht verseifbaren Anteil erhielten die beiden Forscher ein bei 240°—270° siedendes Öl, das sie als ein Gemisch von Sesquiterpenen ansprachen. Im verseiften Anteil stellten sie Methyläthylessigsäure, sowie eine Säure $C_{15}H_{30}O_3$ fest. Letztere charakterisierten sie durch Darstellung des Acetylderivates als eine Oxypentadecylsäure. Durch Einwirkung von Brom- und Jodwasserstoffsäure erhielten sie weitere krystallisierte Derivate ihrer Oxypentadecylsäure. Im übrigen stellten beide Forscher fest, daß diese

[1]) Ber. 15, 1741.
[2]) Bull. Soc. chim. II, 39, 407 (1883).
[3]) Bericht der Firma Schimmel & Co. 1891, I, 3.
[4]) Ber. 29, 1811.

Säure offenbar nicht als solche in dem von ihnen untersuchten Nachlauf enthalten war; denn durch Ausschütteln mit kalter wäßriger Kalilauge und darauffolgendes Ansäuern hatten sie aus dem Nachlauf keine Oxypentadecylsäure isolieren können. Sie vermuteten deshalb, daß letztere im ursprünglichen Öl „wahrscheinlich in Gestalt von Äther oder einer anderen Verbindung enthalten sei." — Daß im ätherischen Angelikawurzelöl keine freien Säuren enthalten seien, stellte auch Heinrich Hänsel[1]) fest.

Im Anschluß an die letztjährige Angelikawurzeldestillation im Betrieb der Firma E. Sachsse & Co.-Leipzig hatten wir Gelegenheit, einen ähnlichen Destillationsnachlauf zu untersuchen, wie ihn Ciamician und Silber s. Zt. in Händen hatten. Das Öl wsr ebenfalls von dunkelbrauner Farbe und schied auch nach einigem Stehen Krystalle ab, deren Menge beträchtlich zunahm, als wir den Nachlauf ca. 3 Wochen lang bei Temperaturen unter 0° stehen ließen. Wir erhielten aus ca. 200 g Nachlauf 10 g an krystallisierter Substanz. Letztere ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in kaltem Petroläther jedoch nahezu unlöslich. Die rohen Krystalle wurden daher zur Entfernung des anhaftenden Öls mit kaltem Petroläther gewaschen, bevor sie in einem Gemisch von Schwefel- und Petroläther umkrystallisiert wurden. Nach zweimaligem Umkrystallisieren erhielten wir geruchlose Prismen von zum Teil rosettenförmiger Anordnung, die ein vollkommen einheitliches Aussehen besaßen und scharf bei + 83° schmolzen. Glaubten wir nach diesem Befunde im ersten Augenblick, es mit der von Ciamician und Silber beschriebenen Oxypentadecylsäure vom Smp. + 84° zu tun zu haben, so stellte sich sehr bald heraus, daß diese Annahme falsch war, daß in der krystallisierten Substanz keine freie Säure, sondern ein unseres Wissens bislang unbekanntes Lacton vorlag. Übrigens hätte die Auffindung einer freien Säure im Angelikawurzelöl auch im Widerspruch gestanden zu den Beobachtungen von Ciamician und Silber, sowie von Heinrich Hänsel, die, wie oben erwähnt, keine freie Säure hatten feststellen können. Auch im Laboratorium der Firma E. Sachsse & Co. ist

[1]) Chem. Centr. 1908, II, S. 1436.

übereinstimmend hiermit des öfteren das Fehlen einer Säurezahl in Angelikawurzelölen festgestellt worden.

Das neue Lacton vom Smp. + 83° ist optisch inaktiv. Es siedet außerordentlich hoch, nämlich unter 10 mm Druck oberhalb 250°, und zwar ohne Zersetzung. Weder in kalter, noch heißer wäßriger Natron- oder Kalilauge ist es löslich, sondern bleibt trotz längerer Berührung mit diesen Agenzien unverändert, wie die nach der Behandlung vorgenommene Schmelzpunktsbestimmung ergab. Kalte alkoholische Kalilauge wirkt ebensowenig ein, denn die nachherige Titration mit verdünnter Schwefelsäure ergab keinen Verbrauch von KOH. Die Verbindung wurde vielmehr durch Ausfällen mit viel Wasser auch hier unverändert zurückerhalten.

Den Aufschluß über die Lactonnatur der neuen Substanz gab ihr Verhalten gegenüber heißer alkoholischer Kalilauge. Wir erhitzten etwa 1 g der Verbindung auf dem Wasserbad etwa eine Stunde lang mit überschüssiger alkoholischer $^1/_2$ n-Kalilauge am Rückflußkühler. Durch Zurücktitrieren mit $^1/_2$ n-Schwefelsäure erhielten wir bei zwei Versuchen die Verseifungszahlen 237 und 239. Die durch Ausfällen mit viel Wasser abgeschiedene verseifte Substanz erwies sich nach zweimaligem Umkrystallisieren in Schwefel-Petroläther als die bei + 83° schmelzende Ausgangsverbindung. Dies Verhalten weist unzweifelhaft darauf hin, daß der neue Körper ein Lacton, und zwar, wie aus seiner großen Beständigkeit und seiner Neigung zur Rückbildung nach stattgehabter Verseifung geschlossen werden muß, ein γ-Lacton ist.

Bevor wir dazu schritten, die Bruttoformel des Lactons analytisch zu ermitteln, stellten wir fest, daß die Verbindung frei von Stickstoff ist. Indem wir weiterhin die Substanz ca. eine Stunde lang bei + 100° im Siedekölbchen einem Vakuum von 12 mm aussetzten, verschafften wir uns die Gewißheit, daß auch kein addiertes Wasser in ihr enthalten ist; denn die wieder erkaltete Substanz zeigte unverändert den Smp. + 83°.

Die Bestimmung des C- und H-Gehaltes führte uns zur Bruttoformel

$$C_{15}H_{16}O_3$$

für das neue Lacton.

I. 0,1992 g Substanz gaben 0,5396 g CO_2 und 0,1182 g H_2O.
II. 0,2004 g Substanz gaben 0,5428 g CO_2 und 0,1157 g H_2O.

	Berechnet auf $C_{15}H_{16}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C	73,77	73,87	74,21 %
H	6,56	6,59	6,47 „.

Zu dieser Bruttoformel $C_{15}H_{16}O_3$ stimmen recht gut die oben mitgeteilten Verseifungszahlen des Lactons.

I. 0,8858 g Substanz verbrauchten 7,50 ccm alkoholische $^1/_2$ n-Kalilauge.
II. 0,4914 g Substanz verbrauchten 4,2 ccm alkoholische $^1/_2$ n-Kalilauge.

	Berechnet auf $C_{15}H_{16}O_3$:	Gefunden: I.	II.
V. Z.	229,5	237	239.

Weitere wichtige Stützen für die Bruttoformel $C_{15}H_{16}O_3$ fanden wir in den Analysen zweier Halogenderivate, deren Darstellung uns gelang. Es zeigte sich nämlich, daß das neue Lacton eine ungesättigte Verbindung ist. Es vermag Bromeisessiglösung momentan zu entfärben. Übereinstimmende Versuche ergaben, daß zur Entfärbung von zwei Atomen Brom genau ein Molekül des Lactons, bezogen auf $C_{15}H_{16}O_3$, erforderlich ist. Die Darstellung des Dibromides geschah derart, daß die Verbindung zunächst in Eisessig gelöst, dann unter Abkühlung und Umschütteln mit einer titrierten Bromeisessiglösung versetzt wurde. Nach einigem Stehen in Eiswasser schied sich auf Zusatz von Wasser das Dibromid als weißer, sehr voluminöser Niederschlag ab. Er wurde abgesaugt und in Eisessig als einzig geeignetem Lösungsmittel mehrfach umkrystallisiert. Auf diese Weise erhielten wir kleine warzenförmige Krystalle, die unscharf bei + 143°—145° unter Zersetzung schmolzen. Die Brombestimmung ergab Werte, die auf die Formel $C_{15}H_{16}O_3Br_2$ leidlich stimmen.

I. 0,1396 g Substanz gaben 0,1336 g AgBr.
II. 0,1380 g Substanz gaben 0,1315 g AgBr.

	Berechnet auf $C_{15}H_{16}O_3Br_2$:	Gefunden: I.	II.
Br	39,6	40,72	40,55 %.

Wesentlich besseres Krystallisationsvermögen, als es obiges Dibromid besitzt, weist das Chlorwasserstoffanlagerungsprodukt auf, das wir auf folgende Weise darstellten:

Etwa 1 g Lacton wurde in 20 ccm kalt gesättigter trockener ätherischer Salzsäurelösung gelöst und diese Lösung in einem mit Stöpsel versehenen Glaszylinder mehrere Tage lang sich selbst überlassen. Dann wurde die Flüssigkeit in eine Schale ausgegossen, in der sich beim Verdunsten des Äthers wohlausgebildete Krystallblättchen ausschieden. Letztere wurden aus Schwefel-Petroläther mehrfach umkrystallisiert. So erhielten wir ansehnliche rechteckige Tafeln, die ohne Zersetzung scharf bei + 101° schmolzen. Von diesem analysenreinen Produkt wurden zwei Chlorbestimmungen ausgeführt.

I. 0,1395 g Substanz gaben 0,0743 g AgCl.
II. 0,1469 g Substanz gaben 0,0778 g AgCl.

	Berechnet auf $C_{15}H_{16}O_3$.HCl:	Gefunden: I.	II.
Cl	12,66	13,16	13,09 %

Auf Grund dieser analytischen Befunde darf die Bruttoformel $C_{15}H_{16}O_3$ für das neue Lacton wohl als gesichert gelten. Wenn die Halogenbestimmungen auch besser auf wasserstoffärmere Formeln, wie $C_{15}H_{14}O_3$ und $C_{15}H_{12}O_3$, passen, so sind diese Formeln doch durch die bei der C- und H-Bestimmung erhaltenen Werte unwahrscheinlich gemacht.

Um womöglich zu der dem Lacton zu Grunde liegenden freien Oxysäure $C_{15}H_{18}O_4$ zu gelangen, schlugen wir folgenden Weg ein. Wir verseiften das Lacton mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad, ließen dann die Flüssigkeit erkalten und fügten reichlich Wasser zu. Hierbei blieb das gebildete Kaliumsalz der Oxysäure in Lösung. Nun schichteten wir Schwefeläther über die Lösung und fügten unter gleichzeitigem kräftigen Umschütteln tropfenweis verdünnte Phosphorsäure hinzu. Auf diese Weise hofften wir die in Freiheit gesetzte Oxysäure in statu nascendi in Ätherlösung zu bekommen. Diese Erwartung hat sich indes nicht erfüllt. Denn nach Verdunsten des Schwefeläthers hinterblieb nichts als das Lacton selbst, das nach einmaligem Umkristallisieren in Schwefel-Petroläther den Schmelzpunkt + 83° aufwies.

Gleichfalls erfolglos war der Versuch, die Oxysäure in Form ihres Silbersalzes zu isolieren. Wir verseiften zu diesem

Zweck das Lacton mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge und destillierten dann den Alkohol ab. Der Rückstand, eine gelbgefärbte gummiartige Masse, stellte zweifellos das Kaliumsalz der Oxysäure dar. Als wir dieses mit wenig Wasser lösen wollten, um mit Silbernitratlösung auszufällen, zerfiel das Kaliumsalz momentan in Lacton und Kalilauge. — Diese mißglückten Versuche beweisen, daß die neue Verbindung der allerbeständigsten Klasse von Lactonen angehört, nämlich der Klasse der γ-Lactone.

Über den chemischen Bau des neuen Lactons können wir wegen Mangels an Material vorläufig keine weiteren Angaben machen. Es ist uns bisher nicht gelungen, einen Anhalt dafür zu gewinnen, wie das dem eigentlichen Lactonring nicht angehörende dritte Sauerstoffatom gebunden sein mag. Ein Oxylacton scheint nicht vorzuliegen, jedenfalls haben wir weder ein Acetyl- noch ein Benzoylderivat darzustellen vermocht. Immerhin ist nach dem geringen Wasserstoffgehalt der Verbindung wohl anzunehmen, daß letztere der aromatischen Reihe angehört und der Klasse der Cumarine nahesteht. Weitere Untersuchungen nach dieser Richtung gedenken wir anzustellen, sobald uns wieder ein genügendes Quantum des Lactons zur Verfügung stehen wird.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

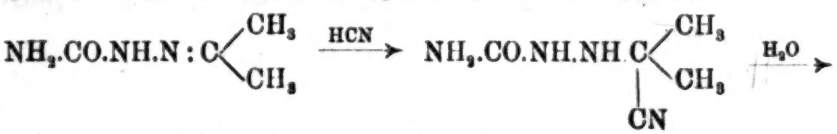
107. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monochloressigester;

von

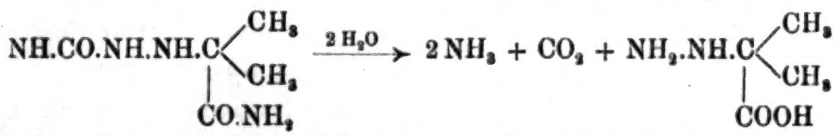
Theodor Curtius und **Ludwig Hussong.**[1])

Während Phenylhydrazinfettsäuren, wie die Phenylhydrazinessigsäure, $C_6H_5.NH.NH.CH_2.COOH$, schon lange bekannt sind, wurde von analogen Derivaten des Hydrazins selbst die α-Hydrazinoisobuttersäure, $NH_2.NH.C(CH_3)_2.COOH$, 1894 als erster Vertreter von Thiele und Stange[2]) auf folgendem Wege gewonnen:

Durch Anlagerung von Blausäure an Acetonsemicarbazon entsteht Carbonamidhydrazoisobutyronitril; dieses liefert beim Übergießen mit Salzsäure Carbonamidhydrazoisobuttersäureamid und letzteres bei völliger Verseifung unter Abspaltung des Harnstoffrestes α-Hydrazinoisobuttersäure:

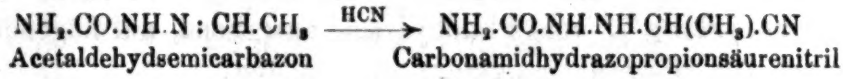


Acetonsemicarbazon — Carbonamidhydrazoisobutyronitril



Carbonamidhydrazoisobuttersäureamid — α-Hydrazinoisobuttersäure.

In ähnlicher Weise erhielten Thiele und Bailey[3]) aus Acetaldehydsemicarbazon α-Hydrazinopropionsäure:



Acetaldehydsemicarbazon — Carbonamidhydrazopropionsäurenitril

[1]) Vgl. Ludwig Hussong: „Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monochloressigester". Inaug.-Diss. Heidelberg 1904. Druck von K. Rössler.

[2]) Ann. Chem. **283**, 12, 37 (1894); Thiele und Heuser, Ann. Chem. **290**, 1 (1896).

[3]) Ann. Chem. **303**, 75 (1898).

$$\xrightarrow{3\,H_2O} 2NH_3 + CO_2 + NH_2.NH.CH(CH_3).COOH$$
α-Hydrazinopropionsäure.

Eine zweite Darstellungsweise der Hydrazinofettsäuren verdanken wir einer Reihe interessanter Arbeiten von Wilhelm Traube über die Einwirkung von Stickoxyd auf Natriumacetessigester in Gegenwart von Natriumäthylat.[1]) Die so entstehenden Körper liefern bei der Verseifung mit Alkali stickstoffhaltige Säuren, die Traube Isonitraminsäuren nannte.[2]) Die Isonitraminessigsäure, $HO_2N_2.CH_2.COOH$, und ihre Homologen geben bei der Reduktion in saurer Lösung Aminosäuren[3]), bei alkalischer Reduktion mit Natriumamalgam dagegen Hydrazinosäuren neben Diazosäuren[4]), welch letztere das Hauptprodukt der Reduktion bilden:

$$HO_2N_2\,CH_2.COOH + H_2 = N_2{:}CH.COOH + 2H_2O$$
Isonitraminessigsäure — Diazoessigsäure

$$HO_2N_2.CH_2.COOH + 3H_2 = NH_2.NH.CH_2.COOH + 2H_2O$$
Isonitraminessigsäure — Hydrazinoessigsäure.

Diese Verfahren zur Gewinnung hydrazinsubstituierter Fettsäuren sind einigermaßen umständlich. Das den Säuren zugrunde liegende Kohlenstoffskelett muß entweder erst aufgebaut, oder aus komplizierten Verbindungen durch Spaltung freigelegt werden.

Einfacher schien es zu sein, von den Fettsäuren selbst auszugehen und in diese den Hydrazinrest $(NH_2.NH)'$ einzuführen durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf ihre Monohalogenderivate, entsprechend der bekannten Darstellung der Aminosäuren aus Ammoniak und Monohalogensäuren.

Schon im Jahre 1890 versuchte Schöfer[5]) durch Umsetzung von Hydrazinhydrat mit Monochloressigester Hydrazinoessigsäure zu erhalten, konnte aber unter den Reaktionsprodukten nur Hydrazinchlorid isolieren.

Gleichfalls ohne Ergebnis verliefen die Versuche von Foersterling[6]), vom Phtalhydrazid ausgehend, auf folgendem Wege zur Hydrazinoessigsäure zu gelangen:

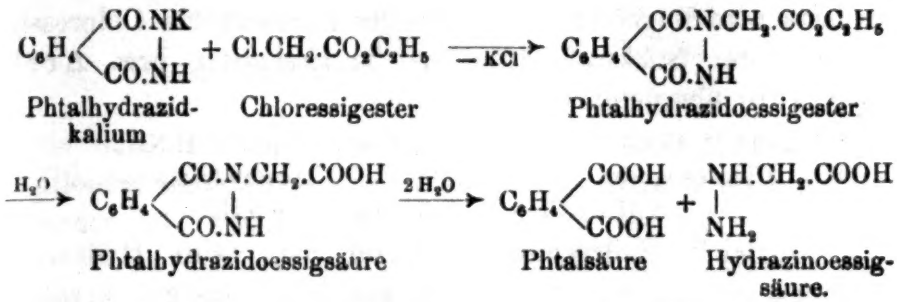
---

[1]) Ber. 27, 1507 (1894). [2]) Ber. 28, 1785 (1895).

[3]) Ber. 29, 668 (1896). [4]) Ber. 29, 670 (1896); 29, 2729 (1896); 31, 164 (1898).

[5]) Gustav Schöfer: „Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige Ester der Fettsäurereihe". Inaug.-Diss. Kiel 1892. Druck von H. Fincke.

[6]) Dies. Journ. [2] 51, 374, 384 (1895).



An Stelle der erwarteten Hydrazinoessigsäure wurde bei der Verseifung der Phtalhydrazidoessigsäure Phtalsäurehydrazid zurückerhalten oder durch weitergehende Spaltung Phtalsäure und Hydrazin gebildet.

Im Frühjahr 1901 nahmen wir die Untersuchungen über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Chloressigester wieder auf.

Monochloressigester reagiert mit Hydrazinhydrat unter lebhafter Wärme- und Gasentwicklung; dabei tritt das gesamte Chlor des Esters als Hydrazinchlorid aus unter Bildung zweier Körper, die beide den Charakter von Säurehydraziden besitzen und sich aus dem Reaktionsgemisch in Form ihrer Benzalverbindungen isolieren lassen. Gibt man Monochloressigester tropfenweise zu Hydrazinhydrat, so erhält man vorwiegend das Hydrazid der Hydrazinoessigsäure nach der Gleichung:

$$3\,N_2H_4, H_2O + Cl.CH_2.COOC_2H_5 = NH_2.NH.CH_2.CO.NH.NH_2 + N_2H_4, HCl$$

1 Mol. Chloressigester — Hydrazinoacethydrazid

$$+ C_2H_5.OH + 3\,H_2O.$$

Verfährt man dagegen umgekehrt, so entsteht der Hauptsache nach das Hydrazid der Hydrazinodiessigsäure, entsprechend der Gleichung:

$$5\,N_2H_4, H_2O + 2\,Cl.CH_2.COOC_2H_5 = NH_2.N(CH_2.CO.NH.NH_2)_2$$

2 Mol. Chloressigester — Hydrazinodiacethydrazid

$$+ 2\,N_2H_4, HCl + 2\,C_2H_5.OH + 5\,H_2O.$$

In beiden Fällen wirkt also Hydrazinhydrat sowohl auf das Halogen, wie auf die Äthoxylgruppe ein; bei Überschuß an Diamid erhält man ein mono-, bei Überschuß an Ester ein disubstituiertes Hydrazinderivat.

Gleichzeitig verläuft die Reaktion aber noch in anderer Richtung. Durch die reduzierende Wirkung des Hydrazin-

hydrats wird ungefähr die Hälfte des angewandten Chloressigesters unter Stickstoffentwicklung in Essigester bzw. Acethydrazid übergeführt:

$$2\,Cl.CH_2.COOC_2H_5 + 5\,N_2H_4, H_2O = 2\,CH_3.CO.NH.NH_2$$
Chloressigester — Acethydrazid
$$+ 2\,N_2H_4, HCl + N_2 + 2\,C_2H_5.OH + 5\,H_2O.$$

Obgleich Hydrazinoacethydrazid nur zwei Hydrazidogruppen enthält, bildet es mit Benzaldehyd das gut krystallisierende Tribenzalhydrazinoacethydrazid,

$$\begin{array}{l} CH_2.N.N:CH.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\

Tribenzalhydrazinodiacethydrazid,

$$C_6H_5.CH:N.N\begin{matrix}\diagup CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_5\\ \diagdown CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_5\end{matrix},$$

wurde in zwei Formen erhalten: mit und ohne 1 Mol. Konstitutionswasser. In welcher Weise dieses Wasser im Molekül gebunden ist, konnte nicht nachgewiesen werden. Vielleicht steht es zu der Gruppe :N.N<, welche die beiden Essigsäurereste verbindet, in näherer Beziehung als zu den beiden anderen Hydrazingruppen. Die wasserfreie Verbindung bildet weiße, gut ausgebildete Krystalle.

Je nachdem man Tribenzalhydrazinodiacethydrazid mit konzentrierter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme verseift, gelangt man zum salzsauren Hydrazinodiacethydrazid oder zur freien Hydrazinodiessigsäure.

Salzsaures Hydrazinodiacethydrazid,

$$HCl, NH_2.N\begin{matrix}\diagup CH_2.CO.NH.NH_2, HCl\\ \diagdown CH_2.CO.NH.NH_2, HCl\end{matrix} + H_2O,$$

enthält wie die zugehörige Benzalverbindung 1 Mol. Konstitutionswasser. Zur Charakterisierung wurde das Salz mit Benzaldehyd in obige Benzalverbindung zurückverwandelt und ferner noch mit m-Chlorbenzaldehyd und m-Nitrobenzaldehyd kondensiert. Auch die so entstehenden Verbindungen: Tri-m-chlorbenzalhydrazinodiacethydrazid, $ClC_6H_4CH:N.N(CH_2CO.NHN:CHC_6H_4Cl)_2 + H_2O$, und Tri-m-nitrobenzalhydrazinodiacethydrazid, $NO_2C_6H_4CH:N.N(CH_2CO.NHN:CHC_6H_4NO_2)_2 + H_2O$, enthalten wie die Benzalverbindung und das salzsaure Hydrazid 1 Mol. Konstitutionswasser.

Läßt man die Lösung der wasserhaltigen Benzalverbindung in Alkohol, Äther, Benzol, Essigäther und Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeitlang stehen oder erwärmt man die klare alkoholische Lösung wenige Augenblicke, so scheidet sich alsbald die in Alkohol sehr schwer lösliche wasserfreie Verbindung aus; das Wassermolekül ist somit nur sehr locker gebunden. Anders verhalten sich die m-Chlorbenzal- und m-Nitrobenzalverbindung, aus denen weder durch Kochen mit Alkohol, noch durch längeres Erhitzen der getrockneten Substanzen auf 60°—70° das Mol. Wasser entfernt werden kann.

Verseift man Tribenzalhydrazinodiacethydrazid statt bei gewöhnlicher Temperatur bei 100°, so wird dasselbe vollständig in seine Komponenten: Hydrazinodiessigsäure, Hydrazin und Benzaldehyd gespalten.

Leider werden aber dabei erhebliche Mengen von Hydrazinodiessigsäure unter Bildung von Chlorammonium weiter zersetzt, während bei niederer Temperatur oder mit verdünnterer Salzsäure die Hydrolyse unvollständig ist.

Hydrazinodiessigsäure, $NH_2.N\begin{matrix}CH_2.COOH\\CH_2.COOH\end{matrix}$, krystallisiert aus heißem Wasser in prächtigen, weißen Nädelchen. Sie ist eine starke, zweibasische Säure mit gleichzeitig schwach basischem Charakter; ihrer Doppelnatur entsprechend, ist sie daher in Alkalien wie in Mineralsäuren leicht löslich. Von den Metallsalzen ist das Silbersalz, $NH_2.N(CH_2COOAg)_2 + {}^1/_2\ H_2O$, in Wasser schwer löslich. Die Salze der Hydrazinodiessigsäure mit Mineralsäuren sind nur in wäßriger Lösung existenzfähig; dampft man z. B. die Lösung der Säure in verdünnter Salzsäure im Vakuum vollständig zur Trockene und nimmt mit etwas heißem Wasser auf, so krystallisiert die freie Säure wieder aus.

Die Darstellung der Hydrazinodiessigsäure läßt sich dadurch bedeutend vereinfachen, daß man an Stelle von Monochloressigester Monochloressigsäure mit Hydrazinhydrat in Reaktion bringt. Dabei entsteht nach der Gleichung:

$$\underset{\text{2 Mol. Chloressigsäure}}{5\,N_2H_4,\ H_2O + 2\,Cl.CH_2.COOH} =$$

$$\underset{\substack{\text{Hydrazinodiessigsaures}\\\text{Diammonium}}}{NH_2.N(CH_2COOH)_2,\ 2\,N_2H_4} + 2\,N_2H_4,\ HCl + 5\,H_2O$$

zunächst das Hydrazinsalz der Säure; dieses zerfällt beim Schütteln der wäßrigen Lösung mit Benzaldehyd in Benzaldazin und freie Hydrazinodiessigsäure, die sich infolge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser zugleich mit dem Benzaldazin ausscheidet und von letzterem durch Behandlung mit warmem Alkohol getrennt wird. Im Gegensatz zur Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monochloressigester tritt bei obiger Reaktion keine Stickstoffentwicklung ein; ob dabei außer Hydrazinodiessig-

säure auch noch Hydrazinoessigsäure entsteht, wurde bisher noch nicht festgestellt.

A priori läßt sich für Hydrazinodiessigsäure neben der seither gebrauchten asymmetrischen Formel (I) noch die symmetrische Formel (II) einer Hydrazoessigsäure aufstellen:

(I) $NH_2.N(CH_2COOH)_2$ (II) $HOOCCH_2.NH.NH.CH_2COOH$.

Nach Formel (I) enthält die Säure eine freie NH_2-Gruppe; man sollte darum die Bildung einer Benzalverbindung erwarten. Die freie Säure kondensiert sich indessen nicht mit Benzaldehyd; führt man dieselbe aber in ihren Ester und diesen in das Hydrazid über und kondensiert letzteres mit Benzaldehyd, so entsteht eine Tribenzalverbindung, die mit der früher beschriebenen völlig identisch ist. Während somit in der freien Säure die normale Kondensationsfähigkeit der NH_2-Gruppe mit Benzaldehyd wahrscheinlich unter dem Einfluß der sauren Hydroxyle aufgehoben erscheint, kehrt dieselbe mit deren Ersatz durch die beiden basischen Hydrazidogruppen wieder zurück.

Auch das Verhalten der Hydrazinodiessigsäure bei der Oxydation steht nur mit Formel (I) im Einklang. Bekanntlich wird der Hydrazinrest $>N.NH_2$ viel leichter oxydiert, als die Hydrazogruppe $—NH.NH—$ und wirkt infolgedessen stark reduzierend. Dementsprechend reduziert Hydrazinodiessigsäure äußerst leicht ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bei Gegenwart von Wasser wird rotes Quecksilberoxyd bei gelindem Erwärmen sofort zu metallischem Quecksilber reduziert unter lebhafter Entwicklung von Stickstoff und Kohlensäure. Kaliumpermanganat wird unter Abscheidung von Braunstein entfärbt, indem die Säure ebenfalls unter Stickstoff- und Kohlensäureentwicklung zerfällt. Ebenso wirkt Natriumnitritlösung, auch bei 0°, unter Zersetzung auf Hydrazinodiessigsäure ein, wobei Stickstoff in reichlicher Menge, aber keine Kohlensäure entweicht. Auch mit eiskalter, rauchender Salpetersäure tritt ohne Rotfärbung[1]) alsbald Gasentwicklung ein.

Für die asymmetrische Formel (I) spricht endlich auch

---

[1]) Vgl. die Bildung von Azodicarbonester aus Hydrazidicarbonester, dies. Journ. [2] 52, 478 (1895).

die Analogie mit der Einwirkung von Halogenalkylen auf Hydrazinhydrat. So tritt nach Harries und Haga[1]) beim Schütteln von Hydrazinhydrat mit Jodmethyl bei Gegenwart von Alkali nur eine Amidogruppe in Reaktion, und in ähnlicher Weise erhielten Busch und Weiss[2]) aus Benzylchlorid und Hydrazinhydrat asymmetrisches Dibenzylhydrazin, $NH_2.N(CH_2C_6H_5)_2$.

Bei der Hydrolyse der Hydrazinodiessigsäure sollte man die Bildung von 1 Mol. Hydrazin und 2 Mol. Glykolsäure erwarten nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Hydrazinodiessigsäure}}{NH_2.N(CH_2COOH)_2} + 2\,H_2O = \underset{\text{Hydrazin}}{NH_2.NH_2} + \underset{\text{2 Mol. Glykolsäure.}}{2\,HOCH_2COOH}$$

In Wirklichkeit aber wird dabei der Stickstoff nur zur Hälfte als Ammoniak abgespalten und keine Glykolsäure erhalten. Dieser Befund scheint auf eine hydrolytische Trennung der beiden Hydrazinstickstoffatome[3]) hinzudeuten:

$$\underset{\text{Hydrazinodiessigsäure}}{NH_2.N(CH_2COOH)_2} + H_2O = \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Hydroxylamindiessigsäure.}}{HO.N(CH_2COOH)_2}$$

Es gelang indessen nicht, die neben Ammoniak möglicherweise entstehende Hydroxylamindiessigsäure zu fassen.

Experimentelles.

Tribenzalhydrazinoacethydrazid,

$$\begin{array}{l} CH_2.N.N:CHC_6H_5 \\ | \quad\quad >CHC_6H_5 \\ CO.N.N:CHC_6H_5 \end{array}.$$

Zu 55 g Hydrazinhydrat, die sich in einem mit Tropftrichter und aufsteigendem Kühler versehenen Kölbchen befinden, läßt man 50 g Monochloressigester langsam zutröpfeln. Es tritt unter starker Erwärmung lebhafte Stickstoffentwicklung ein. Durch Abkühlen läßt man die Temperatur nicht über 70° steigen.

Der entwickelte Stickstoff wurde durch eine Waschflasche mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung geleitet und sodann in einem Maßzylinder über Wasser aufgefangen. Erhalten

---

[1]) Ber. **31**, 56 (1898). [2]) Ber. **33**, 2701 (1900).

[3]) Über analoge Spaltungen quaternärer Hydrazine s. Franzen und Zimmermann, Ber. **39**, 2567 (1906).

wurden: 2800 ccm N bei 15° und 756 mm, entsprechend 3,3 g N. Daraus berechnet sich, daß 5,9 g Hydrazinhydrat zersetzt, bzw. 28,9 g oder 57,8 % Chloressigester zu Essigester reduziert worden sind.

Das Reaktionsprodukt, das neben Hydrazinoacethydrazid geringe Mengen Hydrazinodiacethydrazid, sowie große Mengen Acethydrazid und salzsaures Hydrazin enthält, wird mit 800 ccm Wasser verdünnt und nach und nach mit je 5 g Benzaldehyd ausgeschüttelt. Die sich bildenden Benzalverbindungen scheiden sich teilweise als gelbliche, schmierige Masse an den Gefäßwänden ab, teilweise fallen sie in pulvrigem Zustande mit gelblichweißer Farbe aus. Da die Kondensation nur langsam erfolgt, so muß man nach jedesmaligem Zugeben des Aldehyds immer mehrere Stunden lang schütteln. Sobald nach dem Absaugen der Benzalverbindungen das Filtrat sich nicht mehr oder nur noch in geringem Maße trübt, findet die Kondensation erheblich schneller ohne Bildung schmieriger Produkte statt. Der ausgeschiedene Niederschlag besitzt nunmehr rein gelbe Farbe und besteht fast völlig aus Benzaldazin. Gegen Ende des Ausschüttelns verschmieren die Benzalverbindungen wieder wie am Anfang mit gelblicher Farbe, und außerdem trübt sich nach dem Absaugen das klare Filtrat schon nach kurzer Zeit von neuem. Nach vollendetem Ausschütteln läßt man die wäßrige Flüssigkeit nach Zusatz von ungefähr 5—10 g Benzaldehyd mehrere Wochen lang unter bisweiligem Umschütteln stehen und erhält so noch geringe Mengen Tribenzalhydrazinoacethydrazid.

Die an den Gefäßwänden sitzende schmierige, gelbliche Masse wird durch kräftiges Schütteln mit der eben nötigen Menge 95 prozent. Alkohols in Lösung gebracht, und zu dieser Flüssigkeit der übrige Teil der auf Ton getrockneten Benzalverbindungen gegeben mit Ausnahme des rein gelben, fast ausschließlich aus Benzaldazin bestehenden Niederschlags. Letzterer wird im Soxhletschen Apparat mit Ligroin ausgekocht, und die restierende weiße Verbindung ebenfalls der alkoholischen Flüssigkeit zugefügt.

Nach zwei- bis dreitägigem Stehen der letzteren in einem offenen Gefäß unter bisweiligem Umrühren ist der anfangs dünnflüssige Brei dick und teigartig geworden. Durch Abpressen

der Masse auf Ton erhält man ein gelbweißes Pulver, das im wesentlichen aus Benzalacethydrazid und Tribenzalhydrazinoacethydrazid neben wechselnden Mengen Tribenzalhydrazinodiacethydrazid und Benzaldazin besteht. Diese Körper werden folgendermaßen getrennt: Zunächst wird durch Erwärmen mit Ligroin und mehrmaliges Auswaschen damit das Benzaldazin entfernt. Hierauf wird das Produkt mit 200 ccm Benzol einige Zeit lang auf dem Wasserbad erhitzt und dann einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Vom ungelöst gebliebenen Tribenzalhydrazinodiacethydrazid wird abfiltriert, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand in heißem Alkohol gelöst. Schon während des Erkaltens scheidet sich das Tribenzalhydrazinoacethydrazid größtenteils in Nadeln aus; durch Einengen des alkoholischen Filtrates werden noch geringe Mengen der gleichen Verbindung gewonnen. Die Mutterlauge enthält nun fast nur noch Benzalacethydrazid, das nach dem Abdampfen des Alkohols als bräunlich gelbe Masse zurückbleibt. Die Ausbeute an krystallisiertem Tribenzalhydrazinoacethydrazid betrug nur 5 g.

I. 0,1586 g gaben 0,4356 g CO_2 und 0,0784 g H_2O.
0,1682 g gaben 21,7 ccm N bei 13° und 765 mm.
II. 0,1534 g gaben 0,4218 g CO_2 und 0,0764 g H_2O.
0,1336 g gaben 18,3 ccm N bei 22° und 748 mm.

	Berechnet für $C_{23}H_{20}ON_4$ (368):	Gefunden: I.	II.
C	75,00	74,91	74,99 %
H	5,43	5,49	5,58 „
N	15,22	15,35	15,27 „.

Tribenzalhydrazinoacethydrazid bildet nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol weiße glänzende Nadeln, die von 173° an deutlich sintern und bei 176° unter geringer Zersetzung zu einer rotgefärbten Flüssigkeit schmelzen. In Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigäther ist es löslich, in Äther sehr schwer löslich und in Ligroin nahezu unlöslich. Im Gegensatz zu dem später beschriebenen Tribenzalhydrazinodiacethydrazid löst sich die Substanz erst bei ungefähr 60° in konzentrierter Salzsäure auf und läßt sich aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser nicht wieder ausfällen. Versetzt man aber die mit Wasser verdünnte Lösung mit überschüssigem Natriumacetat, so scheidet sich das unten be-

schriebene Dibenzalhydrazinoacethydrazid aus. Durch längeres Erhitzen der salzsauren Lösung wird Tribenzalhydrazinoacethydrazid vollständig in seine Bestandteile gespalten.

Molekulargewichtsbestimmung durch Erniedrigung des Gefrierpunktes in Benzollösung.

I. 0,1651 g Substanz gaben in 20,59 g Benzol 0,120° Depression.
II. 0,3729 g Substanz gaben in 20,59 g Benzol 0,274° Depression.

Berechnet:	Gefunden: I.	II.
368	340,8	337,1.

Bestimmung der Benzalgruppen und des Hydrazingehaltes als Benzaldazin bei der Hydrolyse.

1,0066 g reines Tribenzalhydrazinoacethydrazid wurden in 25 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst. Durch diese Lösung wurde 30 Minuten lang ein lebhafter Dampfstrom geleitet, und der mit den Wasserdämpfen übergehende Benzaldehyd mit Hydrazinchlorid unter Zusatz von Natriumacetat ausgeschüttelt. Zum erkalteten Rückstand wurde gleichfalls Natriumacetat hinzugegeben und das vorhandene Hydrazinsalz mit Benzaldehyd in Benzaldazin übergeführt.

Benzaldazin aus dem Destillat:
Ber. für 3 Mol. Benzaldehyd: 0,853 g Gef. 0,814 g.

Benzaldazin aus dem Rückstand:
Ber. für 1 Mol. Hydrazin: 0,569 g Gef. 0,585 g.

Benzalacethydrazid, $CH_3CO.NHN:CHC_6H_5$.

(Aus dem Einwirkungsprodukt von Hydrazinhydrat auf Chloressigester.)

Das bei der Darstellung des Tribenzalhydrazinoacethydrazids als Nebenprodukt in Form einer bräunlichgelben Masse gewonnene rohe Benzalacethydrazid wurde dreimal aus Alkohol umkrystallisiert. Die erhaltenen Krystalle waren immer noch gelblich gefärbt und schmolzen bei 135°. Bei den Analysen wurde etwas zu viel Stickstoff gefunden.

Curtius und Schöfer[1]) fanden als Schmelzpunkt des Benzalacethydrazids 134°, Stollé[2]) 137°. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Aceton wurden weiße Krystalle erhalten; auch hier fielen die Stickstoffbestimmungen zu hoch aus.

I. Aus Alkohol umkrystallisiert: 0,1590 g gaben 23,9 ccm N bei 15° und 761 mm.
0,1493 g gaben 22,2 ccm N bei 11° und 757 mm.
II. Aus Aceton umkrystallisiert: 0,1450 g gaben 23,1 ccm N bei 19° und 741 mm.
0,1456 g gaben 21,9 ccm N bei 12° und 746 mm.

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 186 (1895). [2]) Daselbst 69, 145 (1904).

	Berechnet für $C_9H_{10}ON_2$ (162):	Gefunden:			
N	17,28	I. 17,63	17,66	II. 17,86	17,52 %.

Hydrolyse des Benzalacethydrazids.

5 g der aus Alkohol umkrystallisierten Verbindung wurden in 100 g 50 prozent. Schwefelsäure gelöst und durch die Lösung 30 Minuten lang ein lebhafter Wasserdampfstrom geleitet. Aus der schwefelsauren Flüssigkeit schieden sich schon während des Erkaltens farblose Krystalle ab, die durch Überführung in Benzaldazin als schwefelsaures Hydrazin erkannt wurden. Das Destillat, das stark sauer reagierte und den Benzaldehyd und die Essigsäure enthielt, wurde mit Natronlauge neutralisiert und, nachdem der Benzaldehyd durch Wasserdampf entfernt worden war, auf dem Wasserbad eingedampft. Durch Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol wurden 2 g reines Natriumacetat erhalten. Von diesem Salz wurden 0,8 g in 20 ccm H_2O gelöst, mit der berechneten Menge Silbernitratlösung versetzt, der käsige Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltenen glänzenden Nadeln gaben bei der Analyse auf Silberacetat stimmende Werte:

0,3034 g gaben geglüht 0,1958 g Ag.

	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$ (167):	Gefunden:
Ag	64,67	64,53 %.

Dibenzalhydrazinoacethydrazid,

$$\begin{array}{l} CH_2.NHN:CHC_6H_5 \\ | \\ CO.NHN:CHC_6H_5 \end{array}$$

4 g Tribenzalhydrazinoacethydrazid werden mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure bis eben zur Lösung auf ungefähr 60° erwärmt und die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit 1 Liter Wasser verdünnt. Nach einigem Stehen wird von einer geringen Menge unveränderten Tribenzalhydrazinoacethydrazids abfiltriert, und das Filtrat, das bei weiterem Wasserzusatz völlig klar bleiben muß, mit der zur Abstumpfung der Salzsäure nötigen Menge festen Natriumacetats versetzt, worauf unter öfterem Umschütteln nach einiger Zeit Dibenzalhydrazinoacethydrazid als weißer Niederschlag ausfällt. Derselbe wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Das Rohprodukt wird durch Behandeln mit etwas warmem Benzol von etwa noch beigemengtem Tribenzalhydrazinoacethydrazid befreit und aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1670 g gaben 0,4190 g CO_2 und 0,0838 g H_2O.

0,1339 g gaben 22,9 ccm N bei 12° und 750 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}ON_4$ (280):	Gefunden:
C	68,57	68,43 %
H	5,71	5,57 „
N	20,00	20,03 „.

Dibenzalhydrazinoacethydrazid krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln, die von 154° an deutlich sintern und bei 161° zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit schmelzen. Der Körper ist löslich in Alkohol, Chloroform, Essigäther und Benzol, schwer löslich in Äther und so gut wie unlöslich in Ligroin. Bemerkenswert ist, daß die Dibenzalverbindung in Alkohol viel leichter, in Benzol dagegen bedeutend schwerer löslich ist als die Tribenzalverbindung.

Bestimmung der Benzalgruppen und des Hydrazingehaltes als Benzaldazin bei der Hydrolyse.

0,5132 g reines Dibenzalhydrazinoacethydrazid wurden mit 25 ccm konzentrierter Salzsäure in der beim Tribenzalhydrazinoacethydrazid angegebenen Weise verseift.[1])

Benzaldazin aus dem Destillat:
Ber. für 2 Mol. Benzaldehyd: 0,381 g Gef.: 0,354 g.
Benzaldazin aus dem Rückstand:
Ber. für 1 Mol. Hydrazin: 0,381 g Gef.: 0,391 g.

Tribenzalhydrazinodiacethydrazid,

$$C_6H_5CH:N.N\begin{matrix}\diagup CH_2CO.NHN:CHC_6H_5\\ \diagdown CH_2CO.NHN:CHC_6H_5\end{matrix}.$$

Zu 50 g (1 Mol.) Monochloressigester läßt man unter den gleichen Bedingungen, wie bei der Darstellung des Tribenzalhydrazinoacethydrazids, 60 g (3 Mol.) Hydrazinhydrat langsam zutröpfeln (S. 256). Jeder einfallende Tropfen des Hydrazinhydrats schwimmt zuerst unter lebhafter Stickstoffentwicklung auf dem Ester umher und sinkt dann zu Boden, woselbst sich nach und nach eine sirupartige Schicht ansammelt.

[1]) Als einmal Tribenzalhydrazinoacethydrazid in salzsaurer Lösung mit einem Fichtenholzstäbchen gekocht wurde, nahm letzteres eine rote Farbe an. Diese Reaktion kommt indessen nicht dem Tribenzalhydrazinoacethydrazid, sondern dem abgespaltenen Diammoniumsalz zu. Fichtenholz wird durch Kochen mit einer wäßrigen Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem Hydrazin prachtvoll rot gefärbt, nicht aber von freiem oder essigsaurem Hydrazin. Beim Liegen an der Luft verschwindet die rote Farbe langsam wieder. Nach Covelli [Chem.-Z. 25, 684 (1901)] färbt salzsaures Phenylhydrazin Fichtenholz erst gelb, dann rot und zuletzt grün.

Diese untere Schicht enthält das Hydrazinodiacethydrazid neben Hydrazinmonochlorid, Acethydrazid und Hydrazinoacethydrazid, die obere Schicht den abgespaltenen Alkohol. Auf Zusatz von wenig Wasser wird die Flüssigkeit homogen.

Nach dem Verdünnen mit 800 ccm Wasser gibt man zunächst 10 g Benzaldehyd hinzu, schüttelt eine Stunde lang, filtriert vom gelben Niederschlag ab, fügt zum Filtrat wieder 10 g Aldehyd, schüttelt abermals eine Stunde lang und fährt in der angegebenen Weise mit dem Ausschütteln so lange fort, bis teilweises Verschmieren des Kondensationsproduktes eintritt, was gewöhnlich beim dritten- oder viertenmal geschieht. Nunmehr fügt man den Aldehyd nur noch in Portionen von je 2—3 g hinzu und schüttelt außerdem immer mehrere Stunden lang, da der Niederschlag sich nur langsam bildet. Die so entstehenden Benzalverbindungen fallen teilweise rein weiß aus, teilweise verschmieren sie jedoch, indem sie sich als gelbliche, schmierige Masse an den Gefäßwänden festsetzen. Solange das Filtrat noch trübe durchläuft, oder sich nachträglich noch trübt, wird das Ausschütteln mit neuen Portionen Aldehyd von 2—3 g fortgesetzt. Bleibt endlich das Filtrat längere Zeit klar, so schüttelt man, wie am Anfang, wieder mit je 10 g Aldehyd aus. Ist das Ausschütteln beendigt, so läßt man die wäßrige Flüssigkeit nach Zusatz von 10 g Benzaldehyd noch einige Wochen lang unter öfterem Umschütteln stehen; dabei scheiden sich noch geringe Mengen des früher beschriebenen Tribenzalhydrazinoacethydrazids aus. Im ganzen werden ungefähr 140—160 g Benzaldehyd verbraucht.

Die Trennung des Tribenzalhydrazinodiacethydrazids vom Benzaldazin, Benzalacethydrazid und Tribenzalhydrazinoacethydrazid geschieht in nachstehender Weise: Die durch Schütteln mit den 10 g-Portionen Aldehyd erhaltenen gelben Niederschläge, die viel Benzaldazin enthalten, werden auf Ton getrocknet und im Soxhletschen Apparat zur Entfernung des Benzaldazins mit Ligroin extrahiert. Dann wird die an den Gefäßwänden haftende gelbliche Benzalverbindung durch Schütteln mit der eben hinreichenden Menge 95 prozent. Alkohols in Lösung gebracht und zu dieser Lösung sowohl die direkt als weißliches Pulver abgeschiedene, als auch die beim Extra-

hieren mit Ligroin zurückgebliebene Benzalverbindung hinzugegeben. Nach eintägigem Stehen unter öfterem Umrühren wird der Niederschlag abfiltriert und auf Ton getrocknet. Aus dem Filtrate lassen sich durch teilweises Verdunsten des Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur noch viel Benzaldazin enthaltende Niederschläge gewinnen, die nach dem Extrahieren mit Ligroin eine weitere geringe Menge weißer Substanz liefern. Nach völligem Eindampfen der alkoholischen Mutterlauge auf dem Wasserbad bleibt fast nur noch Benzalacethydrazid in sehr unreinem Zustande als rotbrauner, zäher Sirup zurück.

Das Rohprodukt ist noch mit etwas Benzaldazin und Tribenzalhydrazinoacethydrazid verunreinigt. Letzteres wird nebst dem Benzaldazin mit Benzol ausgezogen. Durch Abdampfen des Benzols und Extrahieren des Rückstandes mit Ligroin wird Tribenzalhydrazinoacethydrazid als Nebenprodukt gewonnen.

Nach dem Ausziehen mit Benzol schmilzt Tribenzalhydrazinodiacethydrazid zwischen 200° — 210°. Die Ausbeute beträgt, auf Chloressigester berechnet, 15 — 20 %.

Zur Analyse wurde ein Teil des Rohproduktes nochmals einige Stunden lang mit warmem Benzol extrahiert und dann zweimal aus verdünntem Alkohol (25 Teile Alkohol und 10—15 Teile Wasser) umkrystallisiert. Die Substanz ist wie die früher beschriebenen Benzalverbindungen sehr schwer verbrennlich.

I. 0,2010 g gaben 0,4990 g CO_2 und 0,1004 g H_2O.
0,1776 g gaben 29,0 ccm N bei 19° und 773 mm.
II. 0,1228 g gaben 0,3054 g CO_2 und 0,0618 g H_2O.
0,1684 g gaben 27,6 ccm N bei 12° und 748 mm.
III. 0,1760 g gaben 0,4374 g CO_2 und 0,0853 g H_2O.
0,1691 g gaben 28,1 ccm N bei 16° und 745 mm.

	Berechnet für $C_{25}H_{24}O_2N_6$ (440):	Gefunden: I.	II.	III.
C	68,18	67,71	67,83	67,78 %
H	5,46	5,55	5,59	5,39 „
N	19,09	19,17	19,14	18,98 „.

Tribenzalhydrazinodiacethydrazid krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Krystallen, welche unter dem Mikroskope teils prismatische, teils linsenförmige Gestalt

besitzen; bei letzterer Form sind die Krystalle bisweilen zu Drusen vereinigt. Beim Erhitzen sintern dieselben von 215° an deutlich und schmelzen bei 219° unter Zersetzung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Von kaltem Alkohol wird die Substanz nur schwierig, von heißem dagegen leichter aufgenommen; in Essigäther und Chloroform ist sie schwer löslich, in Äther, Ligroin und Benzol so gut wie unlöslich. In konzentrierter Salzsäure löst sich Tribenzalhydrazinodiacethydrazid beim Erwärmen auf 35°—40° auf; durch sofortigen Zusatz von Wasser wird es aus dieser Lösung größtenteils unverändert wieder abgeschieden. Wird aber die salzsaure Lösung längere Zeit erhitzt, so spaltet sich die Substanz vollständig in ihre Komponenten.

Bestimmung der Benzalgruppen und des Hydrazingehaltes als Benzaldazin bei der Hydrolyse.

3,0116 g Tribenzalhydrazinodiacethydrazid (das Produkt war einigemal mit Benzol ausgekocht und mit kaltem Alkohol ausgewaschen, aber nicht umkrystallisiert) wurden mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure in der beim Tribenzalhydrazinoacethydrazid (S. 259) näher beschriebenen Weise verseift.

Benzaldazin aus dem Destillat:

Ber. für 3 Mol. Benzaldehyd: 2,135 g Gef.: 2,030 g.

Benzaldazin aus dem Rückstand:

Ber. für 2 Mol. Hydrazin: 2,847 g Gef.: 2,691 g.

Bestimmung des bei Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monochloressigester entstandenen Stickstoffs.

Der bei Einwirkung von 60 g Hydrazinhydrat auf 50 g Monochloressigester (S. 261) entwickelte Stickstoff wurde, nachdem er eine Waschflasche mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung passiert hatte, in einem Zylinder über Wasser aufgefangen. Erhalten: 2250 ccm N bei 12° und 768 mm, entsprechend 2,7 g N.

Darnach sind 4.8 g Hydrazinhydrat zersetzt, bzw. 23,6 g Monochloressigester (entsprechend 47 %) zu Essigester reduziert worden.

Nachweis des bei Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monochloressigester abgespaltenen Alkohols.

Die obere Schicht (15 g) des, wie S. 261 beschrieben, aus 60 g Hydrazinhydrat und 50 g Monochloressigester gewonnenen Produktes wurde der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei Wasserbadwärme ging zwischen 79° und 82° eine farblose Flüssigkeit über, die durch die Jodoformreaktion als Äthylalkohol charakterisiert werden konnte. Es wurden 11,2 g erhalten; Theorie: 18,7 g.

Im Fraktionierkolben hinterblieb ein geringer Rückstand von unverändertem Hydrazinhydrat. Derselbe war in Wasser löslich und gab beim Schütteln mit Benzaldehyd Benzaldazin.

Bestimmung der bei Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monochloressigester erhaltenen Salzsäure.

I. Zu 0,2419 g Monochloressigester wurden 10 Tropfen Hydrazinhydrat gegeben. Nach einstündigem Stehen wurde mit 10 ccm Wasser verdünnt, mit konzentrierter Salpetersäure übersättigt und mit Silbernitrat gefällt. Erhalten 0,2825 g AgCl.

II. 0,2514 g Monochloressigester gaben in derselben Weise behandelt 0,2924 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_7O_2Cl$ (122,5):		Gefunden:	
Cl	28,98	I. 28,89	II. 28,77 %.

Das gesamte Chlor des Monochloressigesters wird also durch Hydrazinhydrat herausgenommen.

Bestimmung der bei Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monochloressigester erhaltenen Kohlensäure.

1,2 g Monochloressigester und 1,5 g Hydrazinhydrat wurden in einem Kölbchen mit Rückflußkühler auf dem Wasserbad eine halbe Stunde lang erhitzt, die entstehende Kohlensäure mittels eines kohlensäurefreien Luftstromes durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre geleitet und im Kaliapparate aufgefangen. Es wurden 0,0146 g Kohlensäure erhalten. Ein zweiter Versuch, mit derselben Menge und unter denselben Bedingungen ausgeführt, gab 0,0120 g Kohlensäure.

Zur Kontrolle wurden 1,5 g des verwendeten Hydrazinhydrats ohne Ester auf dem Wasserbad erhitzt und im Luftstrom, wie angegeben, behandelt; dabei wurden 0,0074 g Kohlensäure, wahrscheinlich von Hydrazincarbonsäure[1]) herrührend, erhalten.

Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monochloressigester wird somit wahrscheinlich gar keine oder doch nur Spuren Kohlensäure abgespalten.

Salzsaures Hydrazinodiacethydrazid,

$$HCl,\ NH_2.N\begin{matrix}\diagup CH_2CO.NHNH_2,\ HCl\\ \diagdown CH_2CO.NHNH_2,\ HCl\end{matrix} + H_2O.$$

10 g Tribenzalhydrazinodiacethydrazid werden in 50 ccm konzentrierter Salzsäure durch Eintauchen in Wasser von 35° bis 40° gelöst. Die Lösung wird durch einen Bausch von Asbest in eine mit einem Glasstopfen verschließbare Flasche filtriert und nach Zusatz von 150 ccm Benzol bei gewöhnlicher Temperatur unter zeitweiligem kräftigem Umschütteln stehen

[1]) Stollé u. Hofmann, Ber. 37, 4523 (1904).

gelassen. Salzsaures Hydrazinodiacethydrazid scheidet sich nach und nach in Form gelblichweißer Krystalle aus, während der abgespaltene Benzaldehyd vom Benzol aufgenommen wird. Nach 15—20 Stunden wird das Benzol durch vorsichtiges Abgießen entfernt, und die rückständige Salzsäure einschließlich der Krystallmasse unter Kühlen mit Eiswasser allmählich mit 150 ccm Alkohol versetzt. Die Krystalle werden hierauf abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Man erhält gewöhnlich 5,2—5,8 g salzsaures Hydrazinodiacethydrazid, entsprechend einer Ausbeute von 75—84 %.

Das so erhaltene Salz enthält jedoch nicht unwesentliche Mengen Hydrazinchlorid, das auch bei vorsichtigster Behandlung der Benzalverbindung mit Salzsäure entsteht, und kann von diesem infolge ziemlich gleicher Löslichkeitsverhältnisse in 70-, 80- und 90prozent. Alkohol nicht getrennt werden.

0,1596 g gaben 38,4 ccm N bei 16° und 754 mm.
0,1242 g gaben 29,6 ccm N bei 15° und 750 mm.

	Ber. für $C_4H_{17}O_3N_6Cl_3$ (304,5):	Gef.:	
N	27,59	27,84	27,55 %.

Die Chlorbestimmungen zeigten infolge des beigemengten Hydrazinbichlorids sehr erhebliche Differenzen bis zu 4 % von der Berechnung. Das unreine Salz färbt sich im Schmelzröhrchen von 150° an dunkel und bei ungefähr 180° grauschwarz, ohne zu schmelzen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verkohlt es unter starkem Aufblähen. In Wasser ist es äußerst leicht löslich, in Alkohol, Äther, Essigäther, Benzol und Ligroin so gut wie unlöslich. Ammoniakalische Silberlösung, sowie Fehlingsche Lösung werden schon in der Kälte reduziert, letztere aber erst nach längerem Stehen. Durch Kochen mit Mineralsäuren wird das Salz in seine Komponenten gespalten.

Bestimmung des beigemengten Hydrazinbichlorids.

0,5184 g rohes salzsaures Hydrazinodiacethydrazid gaben beim Schütteln mit Benzaldehyd 0,6934 g Kondensationsprodukt. Dasselbe wurde einigemal mit warmem Ligroin ausgezogen und verlor dadurch 0,0644 g Benzaldazin, entsprechend 0,0325 g oder 6,27 % Hydrazinbichlorid.

Tribenzalhydrazinodiacethydrazid,

$$C_6H_5CH:N.N\begin{matrix}CH_2CO.NHN:CHC_6H_5\\CH_2CO.NHN:CHC_6H_5\end{matrix} + H_2O.$$

Eine Lösung von 2 g salzsaurem Hydrazinodiacethydrazid in 300 ccm Wasser wird nach Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure mit frisch destilliertem Benzaldehyd geschüttelt. Zweckmäßig setzt man dabei nie mehr als zwei Tropfen Aldehyd auf einmal zu, da sonst leicht Verschmieren eintritt. Außerdem sondert man das am Anfang, sowie das gegen Schluß sich ausscheidende Kondensationsprodukt wegen Verunreinigung mit Benzaldazin aus. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird die Substanz im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet und direkt zur Analyse verwendet.

I. 0,1469 g gaben 0,3540 g CO_2 und 0,0764 g H_2O.
0,1581 g gaben 25,2 ccm N bei 15° und 755 mm.

II. 0,1759 g gaben 0,4220 g CO_2 und 0,0910 g H_2O.
0,1098 g gaben 17,4 ccm N bei 15° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{25}H_{24}O_2N_6 + H_2O$ (458):	Gefunden: I.	II.
C	65,50	65,72	65,43 %
H	5,68	5,78	5,75 „
N	18,34	18,55	18,41 „.

Das so gewonnene Tribenzalhydrazinodiacethydrazid enthält 1 Mol. Konstitutionswasser und bildet ein lockeres, weißes Pulver. Im Schmelzröhrchen erhitzt, beginnt es von 92° an zu sintern und schmilzt bei ungefähr 120° zu einem gelben, an der Wand haftenden Tröpfchen zusammen, das erst von etwa 190° an langsam unter Volumvergrößerung herunterfließt. In Alkohol, Äther, Essigäther, Benzol und Chloroform ist Tribenzalhydrazinodiacethydrazid mehr oder weniger leicht löslich; aus diesen Lösungen scheidet sich aber die Substanz nach einiger Zeit in wasserfreiem Zustande wieder aus. In Ligroin ist die Verbindung so gut wie unlöslich.

Das wasserfreie Tribenzalhydrazinodiacethydrazid wird am besten so bereitet, daß man das abgesaugte Rohprodukt nach dem Auswaschen mit Wasser in möglichst wenig absolutem Alkohol löst. Aus dieser Lösung scheidet sich alsbald die wasserfreie Verbindung ab, die mit Ligroin

ausgekocht und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. Smp. 219°.

0,1763 g gaben 0,4398 g CO_2 und 0,0876 g H_2O.
0,1356 g gaben 22,4 ccm N bei 18° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{28}H_{24}O_2N_6$ (440):	Gefunden:
C	68,18	68,04 %
H	5,46	5,52 „
N	19,09	18,93 „.

Die Substanz war völlig identisch mit dem durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monochloressigester und Ausschütteln mit Benzaldehyd direkt erhaltenen Tribenzalhydrazinodiacethydrazid.

Tri-m-nitrobenzalhydrazinodiacethydrazid,

$$NO_2C_6H_4CH:N.N\begin{matrix}\diagup CH_2CO.NHN:CHC_6H_4NO_2\\ \diagdown CH_2CO.NHN:CHC_6H_4NO_2\end{matrix} + H_2O.$$

2 g salzsaures Hydrazinodiacethydrazid werden in 300 ccm Wasser unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure gelöst und die berechnete Menge m-Nitrobenzaldehyd in wenig Alkohol hinzugefügt. Nach längerem Schütteln scheidet sich eine gelbe voluminöse Masse aus, die abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und zur Entfernung von beigemengtem m-Nitrobenzaldazin mit Alkohol und Essigäther ausgekocht wird.

Die Substanz ist in Alkohol, Äther, Essigäther, Ligroin und Benzol so gut wie unlöslich. Die nachstehenden Analysen mußten deshalb mit dem Rohprodukt ausgeführt werden. Zu Analyse III war die Substanz vorher 24 Stunden lang auf 70° erhitzt worden.

I. 0,1640 g gaben 0,3040 g CO_2 und 0,0604 g H_2O.
0,1634 g gaben 30,3 ccm N bei 17° und 762 mm.
II. 0,1596 g gaben 0,2942 g CO_2 und 0,0582 g H_2O.
0,1352 g gaben 25,5 ccm N bei 18° und 751 mm.
III. 0,1862 g gaben 0,3476 g CO_2 und 0,0690 g H_2O.

	Berechnet für $C_{28}H_{21}O_8N_9 + H_2O$ (593):	Gefunden: I.	II.	III.
C	50,59	50,55	50,27	50,91 %
H	3,88	4,09	4,05	4,11 „
N	21,25	21,58	21,52	— „.

Tri-m-nitrobenzalhydrazinodiacethydrazid bildet ein gelbes Pulver, das von 210° an sintert und bei 222°—223° unter Zersetzung schmilzt.

Tri-m-chlorbenzalhydrazinodiacethydrazid,

$$ClC_6H_4CH:N.N\begin{cases}CH_2CO.NHN:CHC_6H_4Cl\\CH_2CO.NHN:CHC_6H_4Cl\end{cases} + H_2O.$$

Eine Lösung von 3 g salzsaurem Hydrazinodiacethydrazid in 400 ccm Wasser wird nach Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure mit frisch destilliertem m-Chlorbenzaldehyd nach und nach ausgeschüttelt. Das voluminöse Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen auf Ton zur Entfernung von beigemengtem m-Chlorbenzaldazin mit Ligroin ausgekocht. Die Substanz wird in heißem Alkohol gelöst; die beim Erkalten ausgeschiedene Gallerte schrumpft beim Trocknen im Vakuum über Chlorcalcium leimartig zusammen.

Die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen wurden durch Verbrennen mit Bleichromat ausgeführt.

I. 0,2051 g gaben 0,4017 g CO_2 und 0,0781 g H_2O.
0,1817 g gaben 23,2 ccm N bei 18° und 760 mm.

II. 0,1986 g gaben 0,3865 g CO_2 und 0,0775 g H_2O.
0,1765 g gaben 22,9 ccm N bei 17° und 756 mm.

III. 0,2010 g gaben 0,3909 g CO_2 und 0,0630 g H_2O.
0,2990 g gaben nach Carius 0,2316 g AgCl.

	Berechnet für $C_{25}H_{21}O_2N_6Cl_3 + H_2O$ (561,5):	Gefunden: I.	II.	III.
C	53,43	53,41	53,08	53,04 %
H	4,10	4,23	4,33	3,48 „
N	14,96	14,75	14,98	— „
Cl	18,97	—	—	19,16 „.

Die Analysen III wurden mit einer Substanz ausgeführt, die 24 Stunden lang auf 50°—60° erhitzt worden war.

Tri-m-chlorbenzalhydrazinodiacethydrazid bildet ein weißes Pulver. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen beginnt es von 100° an zu sintern und von 110° an unter Aufblähen zu schmelzen; bei ungefähr 140° ist es zu einem klaren, an der Wand haftenden Tropfen geschmolzen, der von 180° an unter Dunklerwerden langsam herunterfließt. In Alkohol, Benzol und Essigäther ist Tri-m-chlorbenzalhydrazinodiacethydrazid leicht, in Äther schwer löslich, in Ligroin fast unlöslich.

Hydrazinodiessigsäure, $NH_2.N\begin{<}CH_2COOH\\CH_2COOH\end{>}$.

I. Aus Tribenzalhydrazinodiacethydrazid.

20 g Tribenzalhydrazinodiacethydrazid werden nach der S. 265 angegebenen Methode in 100 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst, mit 200 ccm Benzol überschichtet und während ungefähr 15—20 Stunden zeitweilig geschüttelt. Nachdem das Benzol durch vorsichtiges Abgießen größtenteils wieder entfernt ist, wird der ausgeschiedene gelblichweiße Niederschlag samt der Salzsäure in einen Rundkolben gegeben und 20 bis 25 Minuten lang langsam Wasserdampf durchgeleitet. Nach dem Erkalten der rückständigen Lösung wird der größte Teil der Salzsäure im Vakuum bei 50° abdestilliert. Der aus salzsaurer Hydrazinodiessigsäure und Hydrazinbichlorid bestehende Rückstand wird in 250 ccm Wasser gelöst und durch Ausschütteln mit Benzaldehyd vom Hydrazin befreit. Nachdem etwa überschüssig zugesetzter Benzaldehyd durch mehrmaliges Ausäthern entfernt ist, wird nochmals im Vakuum bei 50° vollständig eingedampft. Der gelbbraun gefärbte, sirupartige Rückstand, der nur noch Spuren von Salzsäure enthalten darf, wird unter gelindem Erwärmen in möglichst wenig Wasser gelöst und nach dem Filtrieren mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt, worauf nach mehrtägigem Stehen und öfterem Reiben Hydrazinodiessigsäure auskrystallisiert. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle wird die Säure leicht rein erhalten. Die Ausbeute beträgt nur 20—30 %, da bei obiger Verseifung des Hydrazids mit konzentrierter Salzsäure bei 100° die gebildete Hydrazinodiessigsäure teilweise zersetzt wird.

Dampft man die Mutterlauge auf dem Wasserbade ein und nimmt den Rückstand mit absolutem Alkohol auf, so bleibt Chlorammonium, das durch Zersetzung der Hydrazinodiessigsäure entstanden ist, in erheblichen Mengen ungelöst zurück. Andere Zersetzungsprodukte konnten bisher nicht isoliert werden.

I. 0,2026 g gaben 0,2386 g CO_2 und 0,1036 g H_2O.
0,1043 g gaben 16,5 ccm N bei 11° und 763 mm.

II. 0,2919 g gaben 0,3470 g CO_2 und 0,1392 g H_2O.
0,1399 g gaben 22,3 ccm N bei 10° und 757 mm.

	Berechnet für $C_4H_8O_4N_2$ (148):	Gefunden: I.	II.
C	32,43	32,12	32,42 %
H	5,41	5,68	5,30 „
N	18,92	18,94	19,01 „.

Hydrazinodiessigsäure krystallisiert aus Wasser in farblosen, beiderseits zugespitzten Nädelchen, die zu drusenförmigen Gebilden vereinigt sind. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen färbt sie sich von 164° an und schmilzt bei 166°—167° unter starkem Aufschäumen und völliger Zersetzung. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt die Säure unter Ausstoßen eines im Geruch an Acetamid erinnernden Dampfes. Sie ist in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, in Alkohol, Äther, Essigäther, Benzol und Ligroin unlöslich. Als starke zweibasische Säure mit gleichzeitig schwach basischem Charakter ist sie in Alkalien und Säuren leicht löslich unter Bildung der entsprechenden Salze.

Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte reduziert; beim Erwärmen erhält man einen Silberspiegel. Auch Fehlingsche Lösung wird bereits bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch langsam, reduziert. Versetzt man ammoniakalische Kupfersulfatlösung mit Hydrazinodiessigsäure, so wird die blaue Lösung unter Gasentwicklung zunächst grün und dann farblos; beim Stehen an der Luft färbt sich die Flüssigkeit wieder grün und dann blau.

II. Aus Monochloressigsäure und Hydrazinhydrat.

In eine Lösung von 40 g (2 Mol.) Monochloressigsäure in 200 g absolutem Alkohol, welche sich in einem mit Kühler und Tropftrichter versehenen Kolben befindet, läßt man unter stetigem Umrühren 50 g (ungefähr 5 Mol.) Hydrazinhydrat eintropfen. Stickstoffentwicklung, wie bei der Einwirkung von Monochloressigester auf Hydrazinhydrat, tritt dabei nicht ein. Nach einiger Zeit trübt sich plötzlich die klare und homogene Flüssigkeit und erhitzt sich gewöhnlich bis zum lebhaften Sieden, während gleichzeitig ein farbloser Sirup am Boden des Gefäßes sich abscheidet. Nach dem Erkalten wird die obere alkoholische Schicht für sich auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft, der Rückstand mit der

unteren sirupartigen Flüssigkeit vereinigt und das Ganze mit 300 ccm Wasser verdünnt.

Aus dieser Lösung, die neben unverändertem Hydrazinhydrat der Hauptsache nach hydrazinodiessigsaures und salzsaures Hydrazin enthält, läßt sich die Hydrazinodiessigsäure durch Ausschütteln mit Benzaldehyd isolieren. Zu diesem Zwecke gibt man den Aldehyd in Portionen von je 4—5 g hinzu und läßt die Mischung unter zeitweiligem kräftigem Schütteln je einige Stunden lang in Eiswasser stehen. Da anfänglich nur Benzaldazin ausfällt, so prüft man jedesmal den abgesaugten Niederschlag auf vorhandene Hydrazinodiessigsäure, indem man eine Probe mit etwas absolutem Alkohol erwärmt; bleibt dabei ein geringer weißer Rückstand ungelöst, so ist dem Benzaldazin Hydrazinodiessigsäure beigemischt. Von nun ab ist es nötig, nach dem jeweiligen Absaugen das Filtrat mit Kongopapier auf freie Salzsäure zu prüfen, da durch das Auftreten der letzteren die völlige Zerlegung des hydrazinodiessigsauren Diammoniums durch den Aldehyd angezeigt wird. Das nach diesem Punkt sich abscheidende Benzaldazin enthält keine Hydrazinodiessigsäure mehr.

Das erhaltene Gemenge von Hydrazinodiessigsäure und Benzaldazin wird nach dem Trocknen auf Ton zur Lösung des Benzaldazins mit Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt, die ungelöst bleibende Säure abfiltriert und so lange mit warmem Alkohol gewaschen, bis letzterer farblos abläuft. Ausbeute: 16—18 g = 51—57 %.

Durch einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man die Säure analysenrein in Form von weißen, spießigen Nadeln, die bei 166°—167° unter starkem Aufschäumen schmelzen.

0,2980 g gaben 0,3561 g CO_2 und 0,1454 g H_2O.
0,1477 g gaben 24,5 ccm N bei 14° und 749 mm.

	Berechnet für $C_4H_8O_4N_2$ (148):	Gefunden:
C	32,43	32,59 %
H	5,41	5,42 „
N	18,92	19,23 „.

Ob bei der Einwirkung von Monochloressigsäure auf Hydrazinhydrat ähnlich derjenigen des Esters auch Hydrazinoessigsäure als Nebenprodukt auftritt, wurde noch nicht nähe runtersucht.

Verhalten der Hydrazinodiessigsäure beim Erhitzen mit Säuren.

Kocht man Hydrazinodiessigsäure einige Minuten lang mit konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure, oder erhitzt man sie einige Stunden lang mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 150° und verdünnt dann mit Wasser, so erhält man beim Schütteln mit Benzaldehyd auch nach Abstumpfen der Mineralsäure mit essigsaurem Natron nicht die geringste Spur von Benzaldazin. Dagegen entsteht das betreffende Ammonsalz, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

I. 0,2004 g Säure wurden mit 3 ccm konzentrierter Salzsäure im Rohr 5 Stunden lang auf 150° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde mit Wasser aufgenommen, mit Kalilauge übersättigt und 15 Minuten lang gekocht. Das übergehende Ammoniak wurde in 5 ccm n-H_2SO_4 aufgefangen; beim Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$ n-NaOH wurden 35,5 ccm verbraucht. Es waren demnach 1,45 ccm n-H_2SO_4 durch Ammoniak neutralisiert worden.

Ber. für 1 Mol. Ammoniak: 0,0230 g NH_3 Gef.: 0,0246 g NH_3.

Zur Charakterisierung wurde das Ammoniak durch Kalilauge wieder in Freiheit gesetzt, in Salzsäure geleitet und in Platinsalmiak übergeführt.

II. 1,1122 g Hydrazinodiessigsäure wurden mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure im Rohr 5 Stunden lang auf 150° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde wie bei Versuch I. behandelt. Das Ammoniak wurde in 10 ccm n-H_2SO_4 aufgefangen; beim Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$ n-NaOH wurden 35,1 ccm verbraucht. Es waren demnach 6,49 ccm n-H_2SO_4 durch Ammoniak neutralisiert worden.

Ber. für 1 Mol. Ammoniak: 0,1278 g NH_3 Gef.: 0,1103 g NH_3.

Verhalten der Hydrazinodiessigsäure gegen Oxydationsmittel.

I. Einwirkung von Quecksilberoxyd.

Beim Erwärmen mit Wasser und Quecksilberoxyd wird Hydrazinodiessigsäure unter Entwicklung von Stickstoff und Kohlensäure oxydiert.

I. 0,3078 g Hydrazinodiessigsäure wurden in einem Kölbchen in 20 ccm Wasser suspendiert, die Luft durch Kohlensäure verdrängt und sodann mit 6 g rotem Quecksilberoxyd versetzt. Erst beim Erwärmen auf ungefähr 40° trat unter Gasentwicklung Reduktion zu metallischem Quecksilber ein. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde der abgespaltene Stickstoff durch Kohlensäure aus dem Apparat verdrängt, über Kalilauge aufgefangen und über Wasser gemessen. Es wurden 29,8 ccm N bei 13° und 745 mm erhalten.

II. 0,3194 g Säure gaben, in derselben Weise behandelt, 28,1 ccm N bei 18° und 747 mm.

III. 0,2788 g Säure wurden in wäßriger Suspension mit 6 g rotem Quecksilberoxyd in einem Kölbchen 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die Kohlensäure wurde mit Hilfe eines CO_2-freien Luftstromes durch ein Chlorcalciumrohr geleitet und in einer gewogenen Natronkalkröhre aufgefangen. Es wurden 0,1570 g CO_2 erhalten.

	Berechnet für $C_4H_8O_4N_2$ (148):	Gefunden: I.	II.	III.
1 Mol. N	18,92	11,21	9,98	— %
2 Mol. CO_2	59,46	—	—	56,36 „.

II. Einwirkung von Kaliumpermanganat.

Durch Kaliumpermanganat wird schon bei gewöhnlicher Temperatur der gesamte Stickstoff der Hydrazinodiessigsäure in Freiheit gesetzt; die daneben gebildete Kohlensäure wird teilweise von dem bei der Reduktion des Permanganats entstehenden Kali gebunden, so daß die Messung der freien Kohlensäure nur etwa $^1/_4$ von der bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd erhaltenen Menge ergab.

I. In einem Kölbchen wurde zu 0,2671 g Hydrazinodiessigsäure nach dem Verdrängen der Luft durch Kohlensäure eine Lösung von 2 g Kaliumpermanganat in 50 g Wasser tropfen lassen und die Mischung 10 Minuten lang auf dem Wasserbad erhitzt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trat unter Abscheiden von Braunstein lebhafte Entwicklung von Stickstoff ein, welcher in der oben beim Quecksilberoxyd angegebenen Weise aufgefangen und gemessen wurde.

Erhalten wurden 43,3 ccm N bei 14° und 750 mm.

II. 0,2556 g Säure gaben, ebenso wie in Versuch I behandelt, 42 ccm N bei 14° und 744 mm.

III. 0,2812 g Säure wurden in einem Kölbchen tropfenweise mit einer Lösung von 2 g Kaliumpermanganat in 50 g Wasser versetzt und dann 10 Minuten lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die freigewordene Kohlensäure wurde in der oben beim Quecksilberoxyd angegebenen Weise in einer gewogenen Natronkalkröhre aufgefangen. Es wurden 0,0360 g CO_2 erhalten.

	Berechnet für $C_4H_8O_4N_2$ (148):	Gefunden: I.	II.	III.
1 Mol. N	18,92	18,82	18,93	— %
2 Mol. CO_2	59,46	—	—	12,8 „.

III. Einwirkung von Natriumnitrit.

Eine Suspension von Hydrazinodiessigsäure in der 50-fachen Menge Wasser wurde unter Kühlen mit Eis allmählich mit einer konzentrierten Natriumnitritlösung versetzt. Unter

lebhafter Gasentwicklung ging die Säure in Lösung; das Gas trübte Barytwasser nicht.

IV. Einwirkung von rauchender Salpetersäure.

Hydrazinodiessigsäure wurde unter Eiskühlung in verdünnter Salpetersäure gelöst und dann tropfenweise mit rauchender Salpetersäure versetzt. Es konnte nur Gasentwicklung ohne vorübergehende Rotfärbung beobachtet werden. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Schütteln der Flüssigkeit mit Äther blieb letzterer farblos.

Verhalten der Hydrazinodiessigsäure gegen Aldehyde.

Alle Versuche, die Säure mit Aldehyden zu kondensieren, verliefen ohne Ergebnis. Angewandt wurden: Benzaldehyd, Salicylaldehyd, m-Chlorbenzaldehyd und m-Nitrobenzaldehyd. Weder in neutraler, noch in saurer oder alkalischer wäßriger Lösung, weder beim unmittelbaren Zusammenbringen der Körper bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erwärmen trat Kondensation ein.

Hydrazinodiessigsaures Silber,

$NH_2.N(CH_2COOAg)_2 + {}^1/_2 H_2O$.

Die Lösung der Hydrazinodiessigsäure in konzentriertem Ammoniak wird im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure zur Trockne verdunstet und so lange stehen gelassen, bis der Geruch nach Ammoniak völlig verschwunden ist. Der farblose, hygroskopische, zähflüssige Rückstand des Ammonsalzes wird in Wasser gelöst und filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat das Silbersalz als weißer, käsiger Niederschlag aus; dieser wird möglichst rasch abfiltriert, einmal mit Wasser und dann mehreremal mit 50 prozent. Alkohol, absolutem Alkohol und Äther gewaschen. Zur Analyse wurde das Salz mehrere Tage lang im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet.

0,1984 g gaben geglüht 0,1151 g Ag.

Berechnet für $C_4H_8O_4N_2Ag_2 + {}^1/_2 H_2O$ (371):		Gefunden:
Ag	58,22	58,02 %.

Hydrazinodiessigsaures Silber bildet ein weißes Pulver, das sich bei längerem Aufbewahren allmählich unter Grau-

färbung zersetzt. In Berührung mit Wasser schwärzt sich das Salz schon nach kurzer Zeit. Bei schwachem Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es unter Verbreitung eines eigentümlichen, an Acetamid erinnernden Geruches.

Hydrazinodiessigsäurediäthylester.

I. Aus dem Silbersalz mittels Jodäthyl.

3 g bei 50° getrocknetes hydrazinodiessigsaures Silber wurden mit der vierfachen Menge Jodäthyl einige Zeit lang am Rückflußkühler gelinde erwärmt. Das Jodäthyl wurde dann abgegossen, der Rückstand einigemal mit warmem absolutem Alkohol ausgezogen und die vereinigten Auszüge im Vakuum bei 50° eingedampft. Es blieb ein gelbbraun gefärbter Sirup zurück, der in keiner Weise zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Alle Versuche, den rohen Ester mit Aldehyden zu kondensieren, verliefen, wie bei der Hydrazinodiessigsäure, in jeder Richtung negativ.

II. Durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Hydrazinodiessigsäure.

0,5 g Hydrazinodiessigsäure wurden in 10 ccm absolutem Alkohol suspendiert und einige Minuten lang trocknes Salzsäuregas eingeleitet; dabei ging die Säure in Lösung. Nach dem Eindampfen im Vakuum bei 50° blieb ein farbloser, zäher Sirup zurück, der nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Darstellung von Tribenzalhydrazinodiacethydrazid aus Hydrazinodiessigsäure.

Der aus Hydrazinodiessigsäure mittels alkoholischer Salzsäure erhaltene rohe Ester wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst, mit überschüssigem Hydrazinhydrat versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Hierauf wurde mit 150 ccm Wasser verdünnt, filtriert und nach Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure mit Benzaldehyd geschüttelt. Die ausgeschiedene, voluminöse Masse wurde zuerst mit Alkohol behandelt, dann mit Ligroin ausgekocht und schließlich aus

verdünntem Alkohol umkrystallisiert (vgl. S. 267). Schmelzpunkt 219°.

0,1636 g gaben 0,4079 g CO_2 und 0,0806 g H_2O.
0,1611 g gaben 25,8 ccm N bei 12° und 763 mm.

	Berechnet für $C_{25}H_{24}O_2N_6$ (440):	Gefunden:
C	68,18	68,00 %
H	5,46	5,47 „
N	19,09	19,09 „.

Die Substanz war in jeder Beziehung identisch mit dem durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monochloressigester und Ausschütteln mit Benzaldehyd unmittelbar erhaltenen Tribenzalhydrazinodiacethydrazid.

Anhang.

Der zu den vorher beschriebenen Versuchen verwendete Monochloressigester wurde zum Teil aus Diazoessigester[1]) gewonnen. Bei dieser Gelegenheit wurden auch Monobrom-, Monojod- und Dijodessigester, sowie die Amide von Monochlor- und Dijodessigsäure aus Diazoessigester hergestellt, um sie auf ihr Verhalten gegen Hydrazinhydrat zu prüfen.

Der Monojodessigester wurde in folgender Weise erhalten: In eine Lösung von 20 g Diazoessigester in 40 g völlig wasser- und alkoholfreiem Äther wurde durch Phosphorpentoxyd getrockneter Jodwasserstoff so lange eingeleitet, bis unter reichlicher Stickstoffentwicklung die gelbe Farbe des Diazoessigesters verschwunden war. Sodann wurde im Vakuum von 10 mm zuerst der Äther und darauf bei Wasserbadwärme der Jodessigester zwischen 60° und 67° überdestilliert. In dem Fraktionierkolben blieben 3 g einer rotgefärbten Flüssigkeit zurück, die durch Überführen in Dijodacetamid als Dijodessigester charakterisiert werden konnte; die Jodwasserstoffsäure scheint also auf Diazoessigester auch in geringem Maße reduzierend einwirken zu können. Die Ausbeute an Monojodessigester betrug 80%.

Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die oben genannten Ester und Amide tritt stets unter Stickstoffentwicklung alles Halogen, wie nachstehende Analysen zeigen, in Form von halogenwasserstoffsaurem Diammonium aus.

---

[1]) Curtius, dies. Journ. [2] **38**, 429 (1888).

I. Monochloracetamid und Hydrazinhydrat.

I. 0,3711 g Monochloracetamid wurden mit 10 Tropfen Hydrazinhydrat versetzt. Nach einstündigem Stehen wurde mit 100 ccm Wasser verdünnt und, nach dem Ansäuern mit konzentrierter Salpetersäure, mit Silbernitratlösung gefällt. Erhalten 0,5742 g AgCl.

II. 0,2056 g gaben ebenso behandelt 0,3151 g AgCl.

	Berechnet für C_2H_4ONCl (93,5):	Gefunden: I.	II.
Cl	37,97	38,28	37,92 %

II. Monobromessigester und Hydrazinhydrat.

I. 0,1610 g Monobromessigester gaben 0,1802 g AgBr.

II. 0,2525 g gaben 0,2835 g AgBr.

	Berechnet für $C_4H_7O_2Br$ (167):	Gefunden: I.	II.
Br	47,90	47,63	47,78 %

III. Monojodessigester und Hydrazinhydrat.

I. 0,2384 g Monojodessigester gaben 0,2610 g AgJ.

II. 0,2848 g gaben 0,3120 g AgJ.

	Berechnet für $C_4H_7O_2J$ (214):	Gefunden: I.	II.
J	59,35	59,16	59,20 %

IV. Dijodacetamid und Hydrazinhydrat.

I. 0,1749 g Dijodacetamid gaben 0,2635 g AgJ.

II. 0,1743 g gaben 0,2620 g AgJ.

	Berechnet für $C_2H_3ONJ_2$ (311):	Gefunden: I.	II.
J	81,67	81,42	81,23 %

Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dijodacetamid wurde das schon von Curtius und Schulz[1]) dargestellte Trihydrazinbijodhydrat, N_6H_{12}, 2HJ, in folgender Weise erhalten: 5 g Dijodacetamid wurden mit 3 g Hydrazinhydrat versetzt. Es trat unter Wärmeentwicklung Auflösung ein. Nach zweitägigem Stehen im Vakuum über Chlorcalcium war der Sirup zu einem Krystallbrei erstarrt, der auf Ton abgepreßt und zweimal aus heißem absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde.

0,1276 g gaben 27,1 ccm N bei 22° und 758 mm.

0,1080 g gaben 0,1442 g AgJ.

	Berechnet für $N_6H_{14}J_2$ (352):	Gefunden:
N	23,86	24,00 %
J	72,16	72,16 „ .

Experimentell abgeschlossen, Heidelberg, 1904.

[1]) Dies. Journ. [2] 42, 540 (1890).

108. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monobrombernsteinsäureester;

von

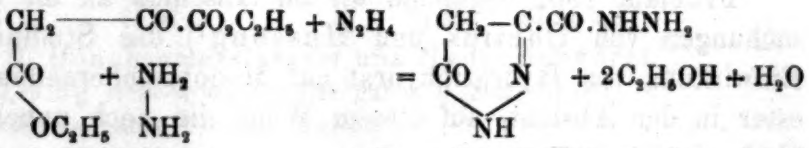
Theodor Curtius und **Heinrich Gockel.**[1])

Frühjahr 1902 begannen wir im Anschluß an die Untersuchungen von Curtius und Hussong[2]) das Studium der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monobrombernsteinsäureester in der Absicht, auf diesem Wege die noch unbekannte Hydrazinobernsteinsäure

$$NH_2NH.CH.COOH$$
$$\quad\quad\quad

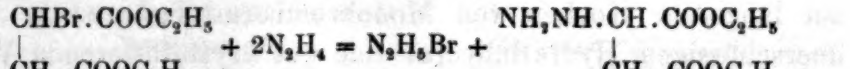
Die so dargestellten Verbindungen (II, III und IV) waren gleichfalls identisch mit den schon früher von v. Rothenburg[1]) beschriebenen Substanzen.

Zum Vergleich stellten wir 5-Pyrazolon-3-carbonsäurehydrazid auch nach den Angaben v. Rothenburgs durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Oxalessigsäurediäthylester dar:



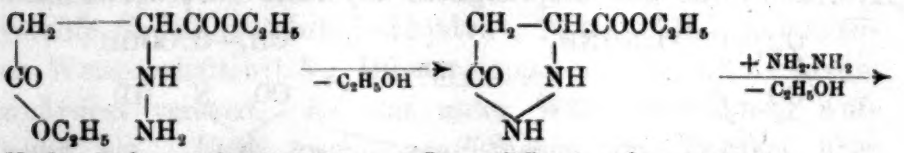
Oxalessigester — 5-Pyrazolon-3-carbonsäurehydrazid.

Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Brombernsteinsäureester bleibt also die Reaktion nicht bei der Bildung von Hydrazinobernsteinsäureester stehen:

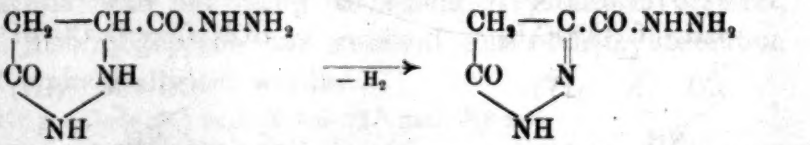


Brombernsteinsäureester — Hydrazinobernsteinsäureester.

Es tritt vielmehr Kondensation zu einem Fünferring ein, indem die eine Äthoxylgruppe mit dem Hydrazinrest ($NHNH_2$) Alkohol abspaltet. Aus dem so entstehenden 5-Pyrazolidon-3-carbonsäureester sollte sich durch weitere Einwirkung von Hydrazinhydrat Pyrazolidoncarbonsäurehydrazid bilden; statt dessen wird aber das um 2 Atome Wasserstoff ärmere Hydrazid der Pyrazoloncarbonsäure erhalten:



Hydrazinobernsteinsäureester — 5-Pyrazolidon-3-carbonsäureester



5-Pyrazolidon-3-carbonsäurehydrazid — 5-Pyrazolon-3-carbonsäurehydrazid.

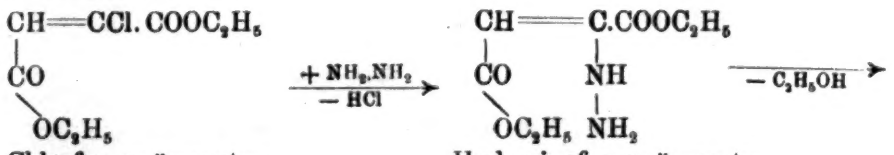
Überschüssiges Hydrazinhydrat scheint also hier wasserstoffentziehend wirken zu können, indem es selbst in Ammoniak

[1]) Dies. Journ. [2] **51**, 56 (1895).

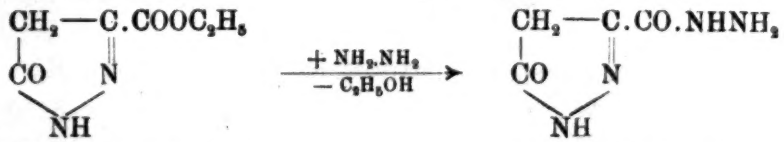
übergeht, das man in der Tat in großen Mengen bei der Reaktion nachweisen kann:

$$NH_2.NH_2 + H_2 = 2\,NH_3.$$

Brombernsteinsäureester verhält sich bei dieser Ringschließung ganz analog dem ungesättigten Chlorfumarsäureester, der mit Hydrazinhydrat, wie Ruhemann[1]) gezeigt hat, außer 5-Pyrazolon-3-carbonsäureester gleichfalls obiges Hydrazid liefert:



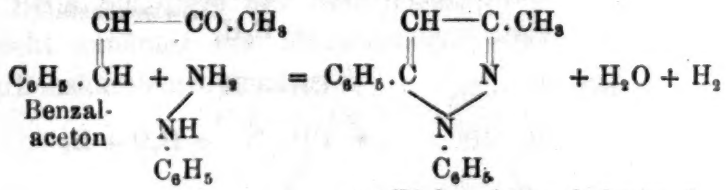
Chlorfumarsäureester — Hydrazinofumarsäureester



5-Pyrazolon-3-carbonsäureester — 5-Pyrazolon-3-carbonsäurehydrazid.

Daß in unserem Falle statt eines Pyrazolidons ein Pyrazolonderivat entsteht, läßt sich aus der leichten Oxydierbarkeit der Pyrazolin- und Pyrazolidonderivate erklären. Schon durch Eisenchlorid, oft schon beim Erhitzen, geben dieselben Wasserstoff ab, noch leichter verlieren die halogenhaltigen Pyrazoline und die Oxypyrazoline Halogenwasserstoff bzw. Wasser, so daß häufig Pyrazole und Pyrazolone erhalten werden bei Reaktionen, welche zu Pyrazolinen und Pyrazolidonen führen sollten.

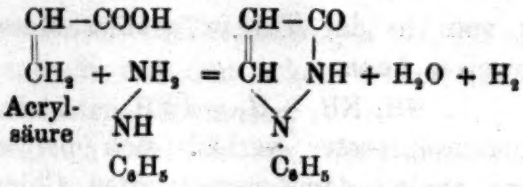
So erhielt z. B. Knorr[2]) aus Benzalaceton und Phenylhydrazin das 1,5-Diphenyl-3-methylpyrazol:



1,5-Diphenyl-3-methylpyrazol.

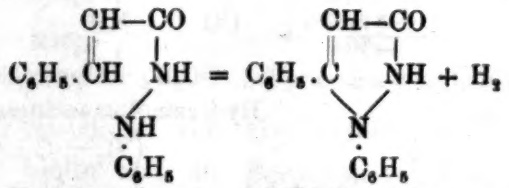
Aus Acrylsäure und Phenylhydrazin bildet sich nach Stolz[3]) 1-Phenyl-3-pyrazolon unter Abspaltung von Wasserstoff:

[1]) Journ. chem. soc. **69**, 1394 (1896).
[2]) Ann. Chem. **238**, 140 (1887). [3]) Ber. **28**, 626 (1895).



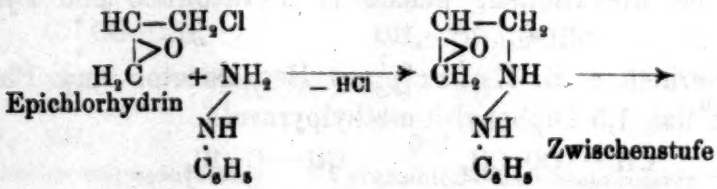
1-Phenyl-3-pyrazolon.

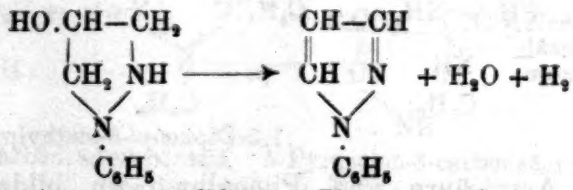
In gleicher Weise erhielt Knorr[1]) aus β-Phenylacrylsäure oder Zimtsäure unter Zwischenbildung des Hydrazids 1,5-Diphenyl-3-pyrazolon:



Zimtsäurephenylhydrazid — 1,5-Diphenyl-3-pyrazolon.

Der austretende Wasserstoff dürfte in diesen Fällen auf überschüssiges Phenylhydrazin in gleicher Weise reduzierend wirken, wie dies Gerhard[2]) bei der von Balbiano[3]) entdeckten Bildung des 1-Phenylpyrazols aus Epichlorhydrin und Phenylhydrazin gezeigt hat. Hierbei entsteht zunächst 1-Phenyl-4-oxypyrazolidin; dieses spaltet beim Kochen mit salzsaurem Phenylhydrazin in benzolischer Lösung Wasser und Wasserstoff ab unter Reduktion des zugesetzten Phenylhydrazins zu Salmiak und Anilin:





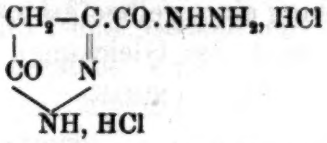
1-Phenyl-4-oxypyrazolidin — 1-Phenylpyrazol.

---

[1]) Ber. 20, 1107 (1887); Knorr u. Duden, Ber. 26, 109 (1893).
[2]) Ber. 24, 352 (1891). [3]) Ber. 20, Ref. 329 (1887).

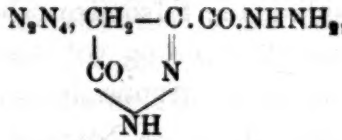
Die von uns beobachtete Bildung eines Pyrazolons statt des erwarteten Pyrazolidons aus Brombernsteinsäureester und Hydrazinhydrat wird daher in ähnlicher Weise die Folge der unter Umständen dehydrierenden Wirkung des Hydrazins sein.

Zur weiteren Charakterisierung des erhaltenen 5-Pyrazolon-3-carbonsäurehydrazids wurde das salzsaure Salz



dargestellt. Dieses enthält 2 Moleküle Salzsäure, von denen das eine entsprechend dem basischem Charakter des Pyrazolons an die Imidogruppe gebunden ist und bei 125° rasch entweicht.

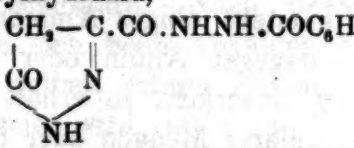
Gleich anderen Pyrazolonen mit freier 4-Methylengruppe zeigt 5-Pyrazolon-3-carbonsäurehydrazid auch schwach saure Eigenschaften; so erhält man durch Einwirkung von Hydrazinhydrat das Diammoniumsalz,



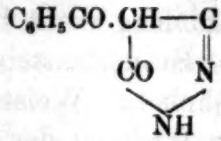
welches auch unmittelbar bei der Einwirkung von Hydrazin auf Brombernsteinsäureester sich bildet.

Als primäres Hydrazid liefert 5-Pyrazolon-3-carbonsäurehydrazid mit Benzaldehyd 5-Pyrazolon-3-carbonsäurebenzalhydrazid, $C_3H_3ON_2.CO.NHN:CHC_6H_5$, und mit Acetessigester 5-Pyrazolon-3-carbonsäureacetessigesterhydrazid, $C_3H_3ON_2.CO.NHN:C(CH_3)CH_2COOC_2H_5$.

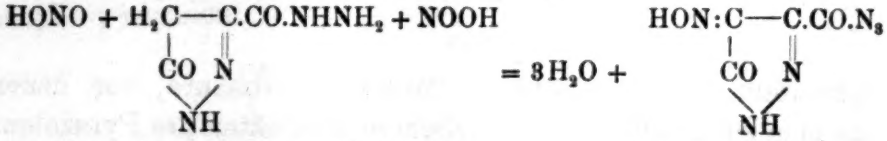
Beim Schütteln mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung entsteht zunächst ein Monobenzoylderivat, das 5-Pyrazolon-3-carbonsäurebenzoylhydrazid,



welches in Alkalien löslich ist. Indem sodann ein zweites Molekül Benzoylchlorid auf die Methylengruppe substituierend einwirkt, bildet sich das in Alkalien unlösliche 4-Benzoyl-5-pyrazolon-3-carbonsäurebenzoylhydrazid,



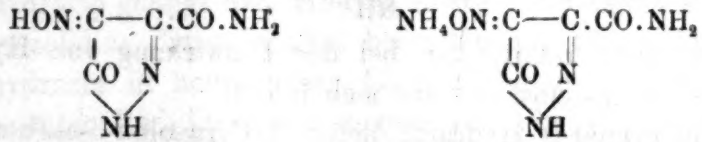
Salpetrige Säure tritt außer mit dem Hydrazinrest zugleich auch mit der vorhandenen sauren Methylengruppe in Reaktion unter Bildung eines gelbgefärbten, gut krystallisierenden Isonitrosoazids nach der Gleichung:



5-Pyrazolon-3-carbonsäurehydrazid

4-Isonitroso-5-pyrazolon-3-carbonsäreazid.

Da die Analysen des Isonitrosoazids keine übereinstimmenden Werte ergaben, so wurde zur sicheren Ermittlung seiner Zusammensetzung zunächst sein Verhalten gegen Ammoniak und primäre Basen näher untersucht. Mit ersterem entsteht unter normaler Amidbildung 4-Isonitroso-5-pyrazolon-3-carbonsäureamid, bzw. unter Anlagerung von einem weiteren Molekül Ammoniak an die Isonitrosogruppe dessen Ammoniumsalz:



4-Isonitroso-5-pyrazolon-3-carbonsäureamid

Ammoniumsalz des 4-Isonitroso-5-pyrazolon-3-carbonsäureamids.

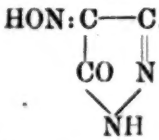
In gleicher Weise erhält man mit Anilin oder p-Toluidin das entsprechende Anilid oder p-Toluidid, bzw. deren Anilin- oder p-Toluidinsalz; während erstere rein gelb gefärbt sind, zeigen letztere eine mehr rote Farbe.

Beim Einleiten von Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Isonitrosoazids entsteht obiges Ammoniumsalz in reinem Zustand; läßt man dagegen Anilin oder p-Toluidin auf die ätherische Azidlösung einwirken, so erhält man auch bei der Anwendung äquimolekularer Mengen oder überschüssiger Base immer nur Gemische der entsprechenden substituierten Amide und ihrer Salze. Die zuerst ausfallenden Produkte enthalten am wenigsten Salz beigemengt und sind daher hell orange gefärbt. Das rote Anilinsalz wurde annähernd rein erhalten

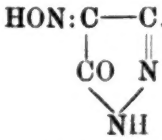
durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus anilinhaltigem Alkohol.

Säuert man die Lösung des Ammoniumsalzes in Natronlauge mit verdünnter Salzsäure an, so scheidet sich das freie Amid aus; in gleicher Weise wurden das reine Anilid und p-Toluidid aus obigen Gemischen erhalten.

Durch Kochen des Isonitrosoazids mit Methylalkohol bzw. Äthylalkohol wurde dasselbe unter Stickstoffentwicklung in die zugehörigen Urethane übergeführt:



4-Isonitroso-5-pyrazolon-3-carbaminsäuremethylester



4-Isonitroso-5-pyrazolon-3-carbaminsäureäthylester.

Bemerkenswert ist, daß beide Urethane beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol mit $^3/_4$ Mol. Krystallalkohol sich abscheiden und somit ein ähnliches Verhalten zeigen wie 5-Pyrazolon-3-carbonsäurehydrazid, das aus heißem Wasser stets mit $^3/_4$ Mol. Krystallwasser erhalten wurde.

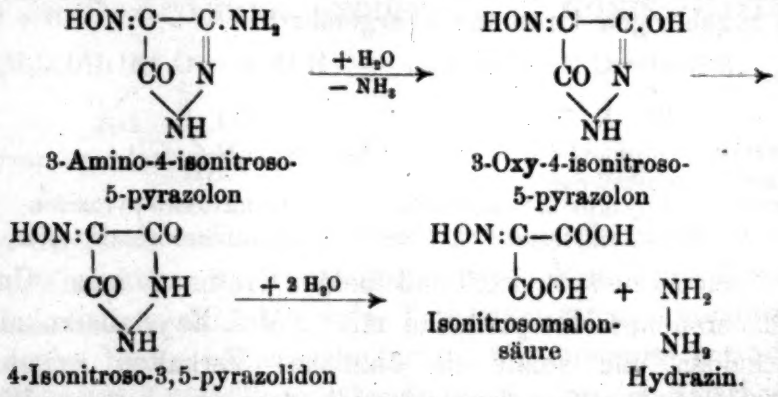
Bei der Hydrolyse dieser Urethane konnte das erwartete Amin nicht isoliert werden, da hierbei die Amidogruppe als Ammoniak abgespalten und gleichzeitig der Pyrazolonkern zerstört wurde. Es zeigen sich hier also dieselben Erscheinungen, wie sie Kufferath[1]) bei der Untersuchung des Hydrazids der Pyrazolonessigsäure, Leimbach[2]) bei der des Brenzschleimsäurehydrazids und Thyssen[3]) bei der des Thiophen-α-carbonsäurehydrazids beobachtet hatten.

Beim Kochen des Isonitrosopyrazolonmethylurethans mit mäßig konzentrierter Salzsäure entweichen unter Entfärbung anhaltend Kohlensäure, daneben rote Stickoxyde in wechselnden Mengen und viel Blausäure. Nach Beendigung der Gasentwicklung scheiden sich beim Abkühlen der Flüssigkeit geringe Mengen eines gelben, schwer löslichen Körpers aus, der aber, wie unten gezeigt wird, nicht das bei normaler Hydrolyse des Urethans zu erwartende salzsaure Salz des 3-Amido-4-isonitroso-5-pyrazolons darstellt; von letzterem finden sich

[1]) Dies. Journ. [2] **64**, 334 (1901).
[2]) Dies. Journ. [2] **65**, 20 (1902). [3]) Daselbst, S. 1.

vielmehr in der Lösung nur noch die Zersetzungsprodukte: Chlorammonium, Hydroxylaminsalz, Hydrazinsalz, Blausäure und Oxalsäure.

Darnach dürfte das gebildete Amin durch weitere Hydrolyse folgendermaßen zerfallen: Zunächst entsteht unter Abspaltung von Ammoniak 3-Oxy-4-isonitroso-5-pyrazolon bzw. das tautomere 4-Isonitroso-3,5-pyrazolidon; dieses geht sodann unter Ringsprengung in Isonitrosomalonsäure und Hydrazin über:



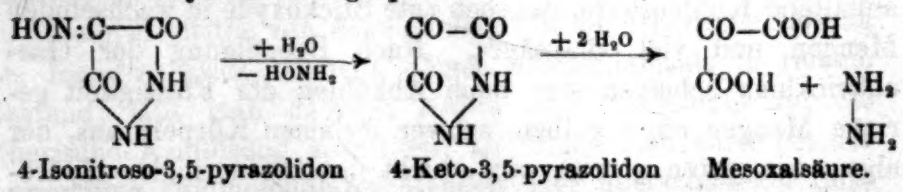
Die Isonitrosomalonsäure wird darauf in doppelter Richtung zerlegt: einerseits in Blausäure, Kohlensäure und Wasser[1])

$$HON{:}C(COOH)_2 \longrightarrow HCN + 2CO_2 + H_2O,$$

und andererseits in Hydroxylamin und Mesoxalsäure[2]), welch letztere weiter in Oxalsäure und Ameisensäure bzw. Kohlenoxyd und Wasser zerfällt:

$$HON{:}C(COOH)_2 \xrightarrow[-HONH_2]{+H_2O} CO(COOH)_2 \xrightarrow{+H_2O} (COOH)_2 + H.COOH.$$

Oder das obige 4-Isonitroso-3,5-pyrazolidon spaltet unter Erhaltung des Ringes zunächst Hydroxylamin ab und das so entstehende 4-Keto-3,5-pyrazolidon wird sodann zu Mesoxalsäure und Hydrazin aufgespalten:

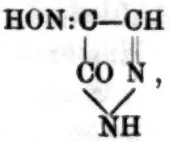


Das bei der Hydrolyse des Methylurethans in geringer Menge entstehende gelbe, schwer lösliche Produkt besitzt noch

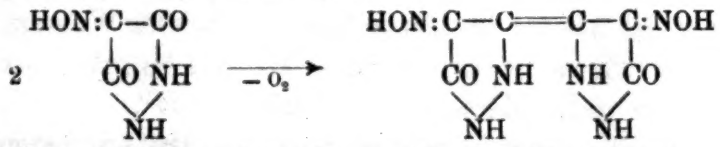
[1]) Vgl. Baeyer, Ann. Chem. 131, 293 (1864).
[2]) Vgl. Ceresole, Ber. 16, 1134 (1883).

die Eigenschaften einer Isonitrosoverbindung: Es ist in Alkalien zu einer orangefarbenen Flüssigkeit spielend löslich und gibt mit Silbernitrat ein gelbes Silbersalz. Die Analysen ergaben annähernd die empirische Formel $C_3H_3O_2N_3$.

Die gleiche Zusammensetzung hat das von v. Rothenburg[1]) beschriebene 4-Isonitroso-5-pyrazolon,



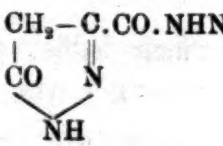
welches aber schon bei 87° schmilzt und andere Eigenschaften besitzt, als das bei der Spaltung des Urethans erhaltene Produkt. Letzteres schmilzt erst über 300° unter Zersetzung und wird durch längeres Kochen mit Salzsäure nur sehr wenig angegriffen. Diese Beständigkeit und der hohe Schmelzpunkt lassen vermuten, daß die Verbindung eine größere Molekularformel besitzt und wenigstens zwei Pyrazolonringe $(C_3H_3O_2N_3)_2$ enthält. Ein solches Bis-4-isonitroso-5-pyrazolidon kann man sich entstanden denken aus dem nach dem vorigen bei der Hydrolyse des Urethans als Zwischenprodukt anzunehmenden 4-Isonitroso-3,5-pyrazolidon durch Vereinigung zweier Moleküle und Austritt von 2 Atomen Sauerstoff unter dem reduzierenden Einfluß des durch weiteren Zerfall gebildeten Hydrazin- und Hydroxylaminsalzes:



2 Mol. 4-Isonitroso-3,5-pyrazolidon — 3-Bis-4-isonitroso-5-pyrazolidon.

Experimentelles.

5-Pyrazolon-3-carbonsäurehydrazid,



$+ {}^3/_4\ H_2O$.

[1]) Dies. Journ. [2] **51**, 46 (1895).

25 g Monobrombernsteinsäurediäthylester, der nach den Angaben von Walden[1]) aus Äpfelsäureester durch Einwirkung von Phosphorpentabromid dargestellt wird, werden in einem Kölbchen durch den aufgesetzten Rückflußkühler mit 20—25 g Hydrazinhydrat (4—5 Molekülen) versetzt. Beim Umschütteln tritt unter deutlicher Gasentwicklung starkes Erwärmen bis zu heftigem Aufsieden ein. Nach halbstündigem Kochen ist eine Probe in Wasser völlig löslich, ein Zeichen, daß kein Bromester mehr vorhanden ist. Man erhitzt noch 8 weitere Stunden und läßt dann die sich rasch trübende Flüssigkeit erkalten. Allmählich scheidet sich ein krystallinischer grobkörniger Niederschlag aus, dessen Abscheidung nach 1 bis 2 Tagen vollendet ist. Die feste, nur wenig gelbliche Krystallmasse wird abgepreßt und mit etwas Alkohol nachgewaschen. Sie besteht aus einem Gemenge des Hydrazids und seines Diammoniumsalzes. Beim Anrühren mit warmem Wasser löst sich letzteres leicht auf. Die stark alkalische Lösung wird nicht von dem Niederschlag getrennt, sondern direkt vorsichtig mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei das Hydrazid als feines weißes Pulver ausfällt. Da nach einigem Stehen wieder alkalische Reaktion eintritt, so sorgt man durch erneute Zugabe von Säure für vollständige Ausfällung des Hydrazids. Ausbeute etwa 10 g Rohprodukt = 65 % vom Smp. 251°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus der 35- bis 45-fachen Menge siedenden Wassers unter Zusatz von Tierkohle und einigen Tropfen Salzsäure schmolz die Substanz unter Zersetzung bei 253°—254°.

Auch aus dem Dimethylester der Brombernsteinsäure wurde die Verbindung in gleicher Weise gewonnen, jedoch in schlechterer Ausbeute.

Durch Erhitzen des Esters mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 125° wurden dagegen nur gelbliche Schmieren erhalten, die beim Neutralisieren keine brauchbaren Fällungen von Hydrazid gaben.

Später wurde der Einfachheit halber das Hydrazid nach den Angaben von v. Rothenburg[1]) aus käuflichem Oxalessigester gewonnen.

---

[1]) Ber. 28, 1291 (1895).

[2]) Dies. Journ. [2] 51, 56 (1895).

Obgleich die Reaktion sehr stürmisch eintritt, so daß man das Hydrazin allmählich durch den Kühler zugeben muß, empfiehlt es sich nicht, den Oxalessigester mit Alkohol zu verdünnen, da sich in letzterem Falle zunächst der Ester der Pyrazolon-3-carbonsäure bildet, welcher sich nur schwierig bei sehr langem Kochen in das Hydrazid umwandelt. Wenige Minuten nach Zusatz der letzten Hydrazinmenge (3 Moleküle auf 2 Moleküle Ester) beginnt die Abscheidung des Hydrazids und seines Diammoniumsalzes. Nach 2- bis 3-stündigem Kochen ist sie beendet. Aus 20 g Ester und 16 g Hydrazinhydrat werden 12—13 g Rohprodukt = 72—78% der Theorie erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser zeigte die Substanz den gleichen Smp. 253°—254° wie das aus Brombernsteinsäureester erhaltene Produkt, während v. Rothenburg denselben bei 238°—239° fand.

Das nach beiden Methoden gewonnene 5-Pyrazolon-3-carbonsäurehydrazid enthält stets $^3/_4$ Moleküle Wasser, welche erst über 110° entweichen.

I. 0,1489 g gaben 0,1698 g CO_2 und 0,0632 g H_2O.
0,0962 g gaben 30,0 ccm N bei 16° und 759 mm.

II. 0,2290 g gaben 0,2612 g CO_2 und 0,0976 g H_2O.
0,1077 g gaben 36,6 ccm N bei 30° und 750 mm.

	Berechnet für $C_4H_6O_2N_4 + {}^3/_4 H_2O$ (155,5):	Gefunden: I.	II.
C	30,87	31,10	31,11 %
H	4,82	4,75	4,77 „
N	36,01	36,34	36,37 „.

Beim Erhitzen im Toluolbade verliert das Hydrazid sein Krystallwasser äußerst langsam; erst bei 125° entweicht letzteres rascher, vollständig aber erst nach 10—15 Stunden. Das wasserfreie Hydrazid zeigt den gleichen Schmelzpunkt wie das wasserhaltige.

2,2706 g wasserhaltige Substanz verloren bei 120° 0,1947 g H_2O.

	Berechnet für $C_4H_6O_2N_4 + {}^3/_4 H_2O$ (155,5):	Gefunden:
H_2O	8,68	8,58 %.

0,2837 g wasserfreie Substanz gaben 0,3527 g CO_2 und 0,1070 g H_2O.
0,1529 g wasserfreie Substanz gaben 52,7 ccm N bei 20° und 758 mm.

	Berechnet für $C_4H_6O_2N_4$ (144): Pyrazolidon:	Berechnet für $C_4H_6O_2N_4$ (142): Pyrazolon:	Gefunden:
C	33,33	33,80	33,91 %
H	5,56	4,23	4,22 „
N	38,89	39,44	39,33 „.

Das getrocknete Hydrazid ist in warmem Wasser ungefähr doppelt so schwer löslich als das wasserhaltige Produkt. Die aus dieser Lösung in Nädelchen erhaltene Substanz enthielt aber wieder $^3/_4$ Moleküle Krystallwasser:

0,1103 g, exsiccatortrocken, gaben 34,8 ccm N bei 18° und 754 mm. 0,3815 g verloren beim Erhitzen auf 125° 0,0322 g H_2O.

	Berechnet für $C_4H_6O_2N_4 + {}^3/_4 H_2O$ (155,5):	Gefunden:
N	36,01	36,16 %
H_2O	8,68	8,44 „.

5-Pyrazolon-3-carbonsäurehydrazid ist in 45 Teilen siedendem und in etwa 1200 Teilen kaltem Wasser löslich mit saurer Reaktion; in Alkohol ist es sehr schwer, in den übrigen organischen Lösungsmitteln nicht löslich. Von Mineralsäuren wird es leicht aufgenommen, jedoch scheiden sich aus den sauren Lösungen das salzsaure und besonders das schwefelsaure Salz in schönen Nädelchen häufig wieder ab. In Alkalien, verdünntem Hydrazinhydrat und in Soda löst sich das Hydrazid spielend mit hellbrauner Farbe. Von heißer Natronlauge wird es nicht zersetzt.

Aus neutraler ammoniakalischer Lösung fällt Silbernitrat ein weißes Silbersalz, das selbst beim Kochen der Fällung in der Mutterlauge beständig ist. Es löst sich leicht in Salpetersäure und überschüssigem Ammoniak; in ammoniakalischer Lösung wird das Salz rasch zu metallischem Silber reduziert. Mit Fehlingscher Lösung färbt sich die alkalische Hydrazidlösung augenblicklich dunkel olivgrün unter deutlicher Gasentwicklung und Abscheidung eines grauen flockigen Niederschlages; beim Erhitzen geht letzterer mit gelbgrüner Farbe in Lösung. Mit Ferricyankalium färbt sich die ammoniakalische Lösung des Hydrazids besonders beim Erwärmen tief rot. Permanganat wird in Gegenwart von Soda unter Gasentwicklung und Abscheidung von Braunstein augenblicklich entfärbt. In salzsaurer Lösung gibt Ferrichlorid eine dunkel-

violette, Bichromat unter stürmischer Gasentwicklung eine tief rotbraune Färbung; in alkalischer Lösung erzeugt Bichromat in der Kälte langsam, beim Kochen rascher dieselbe Färbung.

Salzsaures 5-Pyrazolon-3-carbonsäurehydrazid, $C_4H_6O_2N_4$, 2HCl und $C_4H_6O_2N_4$, HCl.

2 g wasserfreies Hydrazid wurden in 20 ccm absolutem Alkohol suspendiert und bis zur rasch eintretenden Lösung Salzsäuregas eingeleitet. Beim Versetzen mit der 8-fachen Menge salzsäuregesättigten Äthers schieden sich sofort etwa 1,4 g Salz als feiner, sich rasch zu Boden setzender Niederschlag aus. Nach Absaugen und Auswaschen mit Äther wurde es 20 Stunden lang im Vakuum über Kali getrocknet.

Das Produkt war schwach gelb gefärbt und zeigte die Zusammensetzung eines Bishydrochlorids.

0,2968 g gaben, mit $AgNO_3$ aus salpetersäurehaltigem Wasser gefällt, 0,3909 g AgCl.

	Berechnet für $C_4H_6O_2N_4$, 2 HCl (215):	Gefunden:
Cl	33,02	32,56 %.

Beim Erhitzen wurde das Salz rein weiß und ging unter Abgabe von 1 Mol. Salzsäure in das Monohydrochlorid über.

0,7113 g Salz verloren bei 10-stündigem Erhitzen im Toluolbad und weiterem 4-stündigem Erhitzen auf 125° 0,1230 g an Gewicht.

	Berechnet:	Gefunden:
1 Mol. HCl	16,98	17,29 %.

0,1466 g dieses erhitzten Salzes gaben 39,6 ccm N bei 14° und 750 mm.

0,3632 g gaben, mit $AgNO_3$ in salpetersaurer Lösung gefällt, 0,2884 g AgCl.

	Berechnet für $C_4H_6O_2N_4$, HCl (178,5):	Gefunden:
N	31,37	31,39 %
Cl	19,89	19,63 „.

Die salzsauren Salze sind in Wasser und Alkohol löslich, in Äther unlöslich. Durch Erhitzen im Schmelzröhrchen bis 300° tritt keine Veränderung ein.

5-Pyrazolon-3-carbonsäurehydraziddiammonium, $C_4H_6O_2N_4$, N_2H_4.

2 g wasserfreies Hydrazid wurden in überschüssigem Hydrazinhydrat unter gelindem Erwärmen gelöst. Beim Versetzen mit absolutem Alkohol schied sich das Diammoniumsalz in

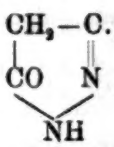
festen Krystallkörnern ab. Zur Entfernung des anhaftenden Hydrazins wurde es mehrmals mit Alkohol zerrieben und ausgewaschen. Beim Erwärmen auf 115° trat nur geringe Gewichtsabnahme ein.

I. 0,2785 g gaben 0,2823 g CO_2 und 0,1470 g H_2O.
0,1260 g gaben 54,3 ccm N bei 22° und 755 mm.
II. 0,2062 g gaben 0,2093 g CO_2 und 0,1034 g H_2O.

	Berechnet für $C_4H_6O_2N_4$, N_2H_4 (173):	Gefunden: I.	II.
C	27,59	27,65	27,68 %
H	5,75	5,90	5,61 „
N	48,29	48,49	— „.

Das Salz schmilzt unter Aufschäumen bei 199°—200°. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol und Äther nicht löslich.

5-Pyrazolon-3-carbonsäure,



Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure wird 5-Pyrazolon-3-carbonsäurehydrazid in Hydrazinsalz und 5-Pyrazolon-3-carbonsäure gespalten. Ersteres wurde als Benzaldazin quantitativ bestimmt.

0,515 g wasserhaltiges Hydrazid wurden mit 10 g konzentrierter Salzsäure im Rohr 3 Stunden lang auf 120° erhitzt. Nach Zusatz von 250 ccm Wasser und Abstumpfung der überschüssigen Säure mit Ammoniak wurde mit Benzaldehyd durchgeschüttelt. Zunächst fiel nur gelbes Benzaldazin, dann aber ein gelbgraues Produkt in reichlicher Menge aus. Nach völliger Abscheidung wurde der gesamte Niederschlag abfiltriert, bei 65°—70° getrocknet und gewogen, dann im Soxhletschen Apparat mit Ligroin das Benzaldazin extrahiert und der Rückstand von neuem getrocknet und gewogen. Zur Kontrolle wurde das nach Verdunsten des Ligroins zurückgebliebene Benzaldazin gleichfalls gewogen.

	Berechnet für 1 Mol. N_2H_4:	Gefunden:
Benzaldazin:	0,689 g	0,648 g.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Hydrazid 12 Stunden lang mit konzentrierter Salzsäure am Rückflußkühler gekocht; dabei wurde genau 1 Mol. Hydrazinsalz erhalten.

Zur Gewinnung der nach dem Abfiltrieren des Benzaldazins in der Lösung zurückgebliebenen Säure wurde die Flüssigkeit durch Ausäthern von Benzaldehyd befreit und im

Vakuum bei 50° zur Trockne eingedampft. Durch zweimaliges Wiederaufnehmen mit etwas Wasser und erneutes Eindampfen wurde die anhaftende Salzsäure möglichst entfernt. Die zurückgebliebene, hellgelbliche, fest an den Glaswänden sitzende Kruste wurde zur Entfernung geringer Mengen Benzoesäure mit warmem Äther abgespült, in wenig heißem Wasser gelöst und zur Entfärbung mit Tierkohle gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich die Säure sehr langsam, mitunter gelblich gefärbt, körnig krystallinisch ab. Nach zweimaligem Umkrystallisieren erwies sie sich salzsäurefrei. Die Ausbeute betrug bei Versuchen mit größeren Mengen bis zu 75%. Die Säure enthält kein Krystallwasser, beim Trocknen bei 125° trat nur etwa 0,2% Gewichtsabnahme ein.

0,2987 g gaben 0,4091 g CO_2 und 0,0871 g H_2O.
0,1659 g gaben 32 ccm N bei 17° und 752 mm.

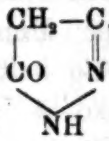
	Berechnet für $C_4H_4O_3N_2$ (128):	Gefunden:
C	37,50	37,35 %
H	3,13	3,24 „
N	21,87	22,15 „.

5-Pyrazolon-3-carbonsäure färbt sich von 250° an braun, ohne bei weiterem Erhitzen bis 300° zu schmelzen. Sie ist in 60 Teilen siedendem Wasser, in Mineralsäuren leicht, in Alkalien spielend löslich, dagegen wenig löslich in Alkohol und in Äther. Gegen heiße Säuren und Alkalien ist sie wie die übrigen Pyrazolone beständig. Die schwach gelbe salpetersaure Lösung wird beim Anwärmen plötzlich tiefrot; diese Farbe wird durch Neutralisieren mit Alkalien nicht verändert, durch schweflige Säure aber zerstört. Die ammoniakalische Lösung reduziert Silberlösung auch in der Hitze nicht. Sie färbt Ferricyankalium weinrot, beim Erhitzen rasch tief violett. Die natronalkalische Lösung verändert Fehlingsche Lösung auch in der Hitze nicht. Sie entfärbt Ferricyankaliumlösung unter lebhafter Gasentwicklung; Permanganatlösung wird hellgrün, dann farblos unter Abscheidung eines braunen Niederschlages. Die salzsaure Lösung der Säure entfärbt Bromwasser, wird mit Bichromatlösung deutlich rot und mit Eisenchlorid, besonders beim Kochen, dunkelrot.

Die gleiche Verbindung wurde auf anderem Wege, durch

Verseifung ihres Äthylesters, von v. Rothenburg[1]) und von Ruhemann[2]) dargestellt.

5-Pyrazolon-3-carbonsäureäthylester,



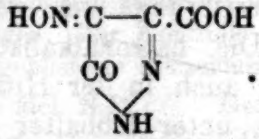
3 g 5-Pyrazolon-3-carbonsäure wurden in 30 ccm absolutem Alkohol suspendiert und unter Wasserkühlung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach wenigen Minuten trat Lösung ein. Nach $^3/_4$ stündigem Kochen am Rückflußkühler wurde die etwas braun gefärbte, wieder erkaltete Flüssigkeit in 250 ccm Wasser eingegossen und ausgeäthert. Beim Abdampfen des Äthers blieben 2,8 g nur wenig gefärbter Ester zurück, der bei 178° schmolz. Aus Aceton krystallisierte er in schönen farblosen Nädelchen vom Smp. 179°, entsprechend den Angaben von v. Rothenburg[3]), während Ruhemann[4]) 184°—185° fand. In kaltem Wasser ist der Ester merklich, in Alkalien, auch in Soda leicht löslich.

0,1808 g gaben 28,9 ccm N bei 21° und 754 mm.

	Berechnet für $C_6H_8O_3N_2$ (156):	Gefunden:
N	17,95	18,05 %.

5-Pyrazolon-3-carbonsäureäthylester wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst und durch Kochen mit Hydrazinhydrat in das Hydrazid zurückverwandelt. Letzteres zeigte erst nach 2—3 maligem Umkrystallisieren aus Wasser den früher angegebenen Smp. 254°.

4-Isonitroso-5-pyrazolon-3-carbonsäure,



Die alkalische Lösung der 5-Pyrazolon-3-carbonsäure wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitritlösung

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 47 (1895).
[2]) Journ. chem. soc. 69, 1395 (1896).
[3]) Dies. Journ. [2] 51, 53 (1895).
[4]) Journ. chem. soc. 69, 1395 (1896).

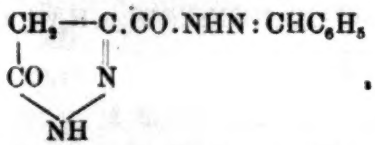
vermischt und unter Eiskühlung mit verdünnter Salzsäure allmählich angesäuert. Zunächst färbte sich die Flüssigkeit rotgelb, dann schieden sich hellgelbe Flocken ab; diese wurden abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Da sich das Produkt als alkalihaltig erwies, wurde es zwei Stunden lang mit verdünnter Salzsäure kalt digeriert, dann wieder abgesaugt und getrocknet. Das Rohprodukt schmolz unter Zersetzung nach vorhergegangener Bräunung zwischen 225° und 235°. Die Substanz läßt sich am besten aus Methylalkohol umkrystallisieren und schmilzt dann zwischen 217°—220°, wie auch v. Rothenburg[1]) angibt.

0,1429 g, im Toluolbad getrocknet, gaben 34,4 ccm N bei 21° und 737 mm.

	Berechnet für $C_4H_3O_4N_3$ (157):	Gefunden:
N	26,75	26,57 %.

5-Pyrazolon-3-carbonsäure, sowie ihr Äthylester und ihre Isonitrosoverbindung wurden auch aus dem aus Oxalessigester und Hydrazinhydrat nach den Angaben v. Rothenburgs[2]) gewonnenen 5-Pyrazolon-3-carbonsäurehydrazid dargestellt. Die Produkte waren identisch mit den oben beschriebenen Verbindungen.

5-Pyrazolon-3-carbonsäurebenzalhydrazid,



Das Hydrazid wurde in sehr verdünnter salzsaurer Lösung mit der berechneten Menge Benzaldehyd eine Stunde lang geschüttelt und die ausgeschiedenen feinen weißen Flocken abfiltriert. Das Rohprodukt zersetzte sich nach dem Trocknen im Exsiccator zwischen 241°—245°. Ein Teil des Rohproduktes wurde 18 Stunden lang mit kaltem Alkohol stehen gelassen, abgesaugt und bis zur Gewichtskonstanz im Toluolbad getrocknet; dieses Produkt schmolz bei 252°—253° unter Zersetzung.

Ein anderer Teil des Rohproduktes wurde durch viel heißen Alkohol in Lösung gebracht und diese sodann mit

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 50 (1895). [2]) Daselbst, S. 53.

siedendem Wasser versetzt. Nach dreiwöchigem Stehen hatten sich feine farblose Nädelchen abgeschieden, die zu Flocken zusammengeballt waren. Im Trockenschrank trat keine wesentliche Gewichtsverminderung ein.

I. Rohprodukt nach der Behandlung mit kaltem Alkohol.

0,2639 g gaben 0,5531 g CO_2 und 0,1065 g H_2O.
0,1642 g gaben 35,3 ccm N bei 15° und 736 mm.

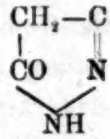
II. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,2120 g gaben 0,4451 g CO_2 und 0,0842 g H_2O.
0,1253 g gaben 26,9 ccm N bei 20° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2N_4$ (230):	Gefunden: I.	II.
C	57,39	57,16	57,26 %
H	4,35	4,48	4,41 „
N	24,35	24,37	24,43 „.

Die Substanz ist in Alkohol sehr schwer, in Wasser, Äther, Ligroin, Chloroform, Benzol so gut wie unlöslich. Von Alkalien, auch Sodalösung wird sie spielend aufgenommen, von Säuren dagegen nicht. Das frisch bereitete Benzalhydrazid löst sich viel leichter in heißem Alkohol als das umkrystallisierte Produkt. Dieses Verhalten beruht vielleicht auf einem Wassergehalt der ursprünglichen Verbindung.

5-Pyrazolon-3-carbonsäureacetessigesterhydrazid,



$CH_2—C.CO.NHN:C(CH_3)CH_2CO_2C_2H_5$.

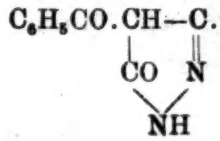
2 g wasserfreies Hydrazid wurden mit 2,5 g Acetessigester (1,3 Mol.) verrieben und in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen unter häufigem Durchkneten $1^1/_2$ Stunden lang auf 100° erhitzt. Hierbei trat nur teilweise und vorübergehend Lösung ein. Nach dem Abkühlen wurde die feste Masse zweimal aus kochendem Alkohol umkrystallisiert. Smp. 182° unter Zersetzung. Bei 120° getrocknet, verlor die Substanz nur einige Zehntelmilligramm an Gewicht.

0,2846 g gaben 0,4939 g CO_2 und 0,1461 g H_2O.
0,1268 g gaben 25,1 ccm N bei 21° und 745 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_4N_4$ (254):	Gefunden:
C	47,24	47,33 %
H	5,51	5,70 „
N	22,05	22,09 „.

In heißem Äthyl- und Methylalkohol mäßig, in warmem Aceton leicht, in Chloroform sehr schwer löslich, in Ligroin und Benzol unlöslich. In Alkalien und Soda leicht, in Salzsäure nicht löslich.

4-Benzoyl-5-pyrazolon-3-carbonsäurebenzoylhydrazid,



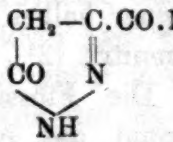
Die natronalkalische Lösung des Hydrazids wird mit $1^1/_2$ Mol. in wenig Alkohol gelöstem Benzoylchlorid unter gelindem Erwärmen versetzt. Nach einiger Zeit filtriert man das ausgeschiedene Produkt ab und wäscht mit Wasser aus. Nach dem Trocknen im Exsiccator wird noch mehrmals mit warmem Äther gewaschen. Zur Reinigung wird die Substanz in wenig Alkohol gelöst und viel heißes Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzugefügt. Die so erhaltenen farblosen Nadeln, die sich bei raschem Abkühlen zusammenballen, schmelzen bei 214° unter Zersetzung.

0,2495 g gaben 0,5627 g CO_2 und 0,0940 g H_2O.
0,1124 g gaben 16,2 ccm N bei 22° und 755 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}O_4N_4$ (350):	Gefunden:
C	61,71	61,51 %
H	4,00	4,19 „
N	16,00	16,22 „ .

Die Substanz ist in Alkohol und Aceton leicht, in Äther und Chloroform schwer, in Ligroin und Benzol, sowie in Alkalien nicht löslich.

5-Pyrazolon-3-carbonsäurebenzoylhydrazid,



Wird aus dem alkalischen Filtrat der oben beschriebenen Verbindung durch Ausfällen mit Salzsäure gewonnen. Da das so abgeschiedene Produkt alkalihaltig ist, muß es nochmals längere Zeit mit verdünnter Säure gelinde erwärmt werden, wobei zugleich unangegriffenes Hydrazid in Lösung

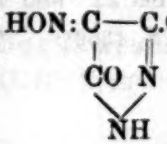
geht. Das abgesaugte und getrocknete Produkt wird mit heißem Essigester und Äther von Benzoesäure befreit. Es war nach dieser Behandlung vollkommen rein, alkali- und chlorfrei und reduzierte ammoniakalische Silberlösung nicht mehr.

0,3795 g gaben 0,7478 g CO_2 und 0,1418 g H_2O.
0,1025 g gaben 21,1 ccm N bei 23° und 751 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3N_4$ (246):	Gefunden:
C	53,66	53,74 %
H	4,07	4,15 „
N	22,76	22,92 „ .

Die Verbindung schmilzt nach kurz vorhergehender Bräunung bei 269° unter Zersetzung. Sie ist in Äthyl- und Methylalkohol sehr leicht löslich, läßt sich aber aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser nicht mehr abscheiden; in Äther ist sie schwer löslich, in Essigäther, Benzol, Ligroin und Chloroform beinahe unlöslich. Im Gegensatz zu der alkaliunlöslichen Dibenzoylverbindung wird die Substanz von Alkalien und von Sodalösung mit hellbrauner Farbe spielend aufgenommen.

4-Isonitroso-5-pyrazolon-3-carbonsäureazid,



5 g Hydrazid werden in 40 ccm verdünnter Salzsäure vom spez. Gew. 1,031 (etwas mehr als 2 Mol.) unter Umschwenken gelöst. Bei dieser Verdünnung scheidet sich das salzsaure Salz meist nicht mehr wieder aus. Die Flüssigkeit wird in einer dünnwandigen Porzellanschale durch eine Kältemischung gut gekühlt und dann im Laufe einer halben Stunde mit einer Lösung von 5,5 g reinem Natriumnitrit ($2^1/_2$ Mol.) in 12 ccm Wasser tropfenweise versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich augenblicklich gelb, darauf beginnt das Azid zunächst als Schaum, dann in rein zitronengelben Flocken sich abzuscheiden. Schließlich erhält man einen voluminösen dicken Brei. Solange die Mischung genügend sauer ist, bleibt die Farbe schön hellgelb, wird aber stumpf und geht in orange, schließlich in violett über, wenn die angewandte Salzsäure

verbraucht ist. Durch Zusatz einiger Tropfen verdünnter Säure wird die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt. Nach einigem Stehen unter öfterem Umrühren kann man das Azid direkt absaugen. Da die Flüssigkeit aber äußerst langsam und schlecht filtriert, so nimmt man das Azid am besten mit Äther auf. Zu diesem Zweck bringt man die Masse unter Nachspülen mit wenig Wasser in einen geräumigen Erlenmeyerkolben und schüttelt 5—6 mal mit Äther durch. Zum vollständigen Ausziehen der kleinen Menge Azid ist etwa 1 kg Äther erforderlich. Die gelbe ätherische Lösung des Azids läßt sich nicht trocknen; durch Kaliumcarbonat, Chlorcalcium oder Natriumsulfat wird sie sehr rasch rot unter langsamer Gasentwicklung. Zur Darstellung des Amids, Anilids und Toluidids wurde darum die nicht getrocknete ätherische Azidlösung unmittelbar verwandt.

Um aus dieser Lösung das reine Azid zu gewinnen, bringt man dieselbe in einen weit- und kurzhalsigen Rundkolben, setzt diesen auf ein warmes Sandbad und bläst mit dem Wassergebläse einen kräftigen Luftstrom über die Oberfläche der Flüssigkeit. Es gelingt so, während die Temperatur der Lösung nicht über 10° steigt, 1 kg Äther in etwa 2 Stunden abzudampfen, ohne daß die Flüssigkeit sich wesentlich rot färbt.

Während des Einengens scheidet sich das Azid in großen Flocken aus. Diese saugt man auf einem gehärteten Filter ab, wenn über dem ausgeschiedenen rotgefärbten Wasser sich nur noch wenig Äther befindet und entfernt die festhaftenden Wassertropfen durch Auspressen und Auswaschen mit wenig kaltem Äther. Während des Trocknens im Vakuum über Kali verändert das so gewonnene Azid seine hellgelbe Farbe nur wenig. Ausbeute durchschnittlich 4,5 g.

Das trockene Azid verpufft bei 100°—105° ziemlich lebhaft, bisweilen unter Zertrümmerung des Schmelzröhrchens, beim Eintauchen des letzteren in vorher erwärmte Schwefelsäure bereits bei 90°.

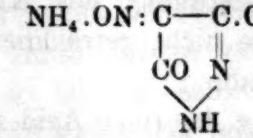
Konstantes Gewicht konnte beim Trocknen der Verbindung im Vakuum nicht erzielt werden. Die besten Stickstoffbestimmungen durch vorsichtiges Verbrennen mit sehr viel Kupferoxyd blieben noch 1,5 % unter der Berechnung zurück; der Kohlenstoff dagegen wurde bis 3 % zu hoch gefunden.

0,1763 g gaben 0,1810 g CO_2 und 0,0292 g H_2O.
0,1104 g gaben 42,8 ccm N bei 19° und 758 mm.

	Berechnet für $C_4H_2O_3N_6$ (182):	Gefunden:
C	26,37	28,00 %
H	1,10	1,84 „
N	46,15	44,45 „.

Sehr leicht löslich in Aceton, mäßig in Alkohol und Wasser, schwer in Äther; in Chloroform, Ligroin und Benzol fast unlöslich. In Alkalien löst sich das Azid spielend mit tiefroter Farbe; diese Lösung wird beim Ansäuern hellgelb.

Ammoniumsalz des 4-Isonitroso-5-pyrazolon-3-carbonsäureamids,



In die ätherische Lösung des Azids wird trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Zunächst scheiden sich apfelgrüne Flocken des Amids ab, ähnlich gefälltem Nickelhydroxydul, die bei weiterem Einleiten die fleischrote Farbe des Ammoniumsalzes annehmen. Man filtriert den schließlich farblos gewordenen Äther nach kurzem Stehen ab. Nach dem Trocknen im Vakuum zeigte sich das Produkt reifähnlich mit weißem stickstoffwasserstoffsaurem Ammoniak bedeckt. Letzteres ließ sich seiner großen Flüchtigkeit wegen im Vakuum und schließlich im Toluolbad völlig entfernen. Das so erhaltene Amid-Ammoniumsalz ist bei 125° beständig und verbrennt äußerst langsam.

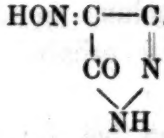
0,2698 g, bei 125° getrocknet, gaben mit Bleichromat verbrannt 0,2721 g CO_2 und 0,1003 g H_2O.
0,0988 g gaben 34,4 ccm N bei 16° und 753 mm.

	Berechnet für $C_4H_7O_3N_5$ (173):	Gefunden:
C	27,75	27,51 %
H	4,05	4,17 „
N	40,46	40,22 „.

Das Salz ist schön fleischrot gefärbt. Es löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser mit weinroter Farbe und scheidet sich beim Abkühlen der Lösung flockig wieder ab. In Alkohol ist es auch in der Hitze schwer löslich, in Äther, Chloroform,

Benzol, Ligroin vollkommen unlöslich. In Alkalien löst es sich spielend mit tiefroter Farbe. Im Schmelzröhrchen bräunt es sich von 220° an zuerst langsam, dann rascher, ohne bis gegen 290° sich völlig zu zersetzen.

4-Isonitroso-5-pyrazolon-3-carbonsäureamid,



Versetzt man die alkalische Lösung des obigen Ammoniumsalzes mit Säuren, so fällt das freie Amid als gelber voluminöser breiiger Niederschlag aus. Derselbe wurde zweimal mit verdünnter Salzsäure erwärmt, mit kaltem Wasser gewäschen und bei 125° getrocknet.

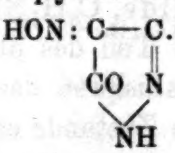
0,2818 g gaben mit Bleichromat verbrannt 0,3189 g CO_2 und 0,0676 g H_2O.

0,1130 g gaben 35,6 ccm N bei 18° und 754 mm.

	Berechnet für $C_4H_4O_3N_4$ (156):	Gefunden:
C	30,77	30,86 %
H	2,56	2,68 „
N	35,90	36,07 „.

Das Amid bildet ein grünstichig gelbes Pulver. Es bräunt sich von 240° an und ist in Alkohol sehr schwer löslich, in den übrigen organischen Lösungsmitteln beinahe unlöslich.

4-Isonitroso-5-pyrazolon-3-carbonsäureanilid,



Die gelbe ätherische Lösung des Azids wird mit Anilin im Überschuß versetzt; aus der sich rot färbenden Flüssigkeit scheidet sich nach einiger Zeit ein anfangs gelblicher, dann rötlicher Niederschlag ab. Nach zwei Tagen wird der Niederschlag abgesaugt. Man erhält so ein rötlichgelbes Pulver, das bei etwa 130° unter Braunfärbung sintert und zwischen 145° und 170° unter Zersetzung schmilzt. In Alkohol ist nur ein Teil der Substanz — das Anilinsalz — löslich, während das schwerer lösliche gelbe Anilid zurückbleibt. Das gesamte

Rohprodukt wird in Natronlauge gelöst und durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure nunmehr freies Anilid als gelbe, sehr voluminöse Masse gefällt. Nach mehrstündigem Stehen in verdünnter Salzsäure wird der Niederschlag abgesaugt, ausgewaschen, im Exsiccator getrocknet und mehrmals aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Trotz öfterer Darstellung unter gleichen Bedingungen gelang es nicht, Substanzen von einheitlichem Schmelzpunkt zu erhalten. Dieser schwankte zwischen 211° und 216°.

Ein Produkt, welches sich bei 210° verfärbte, bei 215° sinterte und bei 216° unter Zersetzung schmolz, gab nach dem Trocknen bei 125° bei der Verbrennung mit Bleichromat folgende Zahlen:

I. 0,2466 g gaben 0,4578 g CO_2 und 0,0812 g H_2O.
0,1494 g gaben 33,4 ccm N bei 25° und 746 mm.
II. 0,2777 g gaben 0,5191 g CO_2 und 0,0918 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_8O_3N_4$ (232):	Gefunden: I.	II.
C	51,72	50,63	50,98 %
H	3,45	3,68	3,70 „
N	24,14	24,45	— „.

Das Anilid löst sich in 50 Teilen heißem Alkohol und scheidet sich aus diesem als krystallinischer gelber Niederschlag wieder aus; in Äther ist es schwer löslich, in Benzol, Ligroin und Chloroform beinahe unlöslich. Von Alkalien wird es glatt aufgenommen mit tiefbraunroter Farbe.

Das Anilinsalz des Anilids, $C_6H_5NH_2$, $HON{:}C_3HON_2{.}CO.NHC_6H_5$, das den größten Teil des obigen Rohproduktes ausmacht, wird durch Umkrystallisieren des letzteren aus stark anilinhaltigem Alkohol in reinem Zustande erhalten. Es scheidet sich hierbei entweder in hellorangefarbigen, aus Nädelchen bestehenden Flocken, oder nach längerem Kochen der Lösung als fein krystalliner, schwerer, dunkelkarminroter Niederschlag aus. Letzterer ist in Alkohol bedeutend schwerer löslich als die gelben Nadeln. Der Schmelzpunkt der beiden Formen ist nur wenig verschieden; er liegt bei der gelben Modifikation zwischen 161° und 164°, bei der roten zwischen 158° und 162°. Beide Produkte wurden zur Analyse im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0,2229 g gelbe Substanz (Smp. 162,5°) gaben 0,4814 g CO_2 und 0,0951 g H_2O.
0,1009 g gaben 19,2 ccm N bei 19° und 754 mm.

II. 0,2391 g rote Substanz (Smp. 161°) gaben 0,5146 g CO_2 und 0,0996 g H_2O.
0,1036 g gaben 20,6 ccm N bei 26° und 749 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}O_3N_5$ (325):	Gefunden: I.	II.
C	59,08	58,89	58,69 %
H	4,61	4,78	4,66 „
N	21,54	21,70	21,73 „.

In heißem Alkohol oder Äther ist das Anilinsalz bedeutend leichter löslich als das Anilid, verliert aber bei öfterem Auskrystallisieren aus reinem Alkohol das eine Molekül Anilin fast vollständig.

Auch beim Erhitzen auf 115°—120° spaltet das Salz 1 Mol. Anilin ab, wobei die Farbe von Orange über Gelbgrün in Gelborange übergeht; das zurückbleibende Anilid färbte sich bei 205° rot und schmolz bei 213° unter Zersetzung.

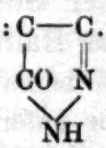
0,9485 g verloren, auf 115°—120° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, 0,3054 g.

	Berechnet für	Gefunden:
1 Mol. Anilin:	28,62	32,20 %.

0,0988 g des Rückstandes gaben 24,4 ccm N bei 19° und 752 mm

	Berechnet für $C_{10}H_8O_3N_4$ (232):	Gefunden:
N	24,14	24,64 %.

4-Isonitroso-5-pyrazolon-3-carbonsäure-p-toluidid,



Die ätherische Lösung des Azids wurde mit 2—3 Mol. gleichfalls in Äther gelöstem p-Toluidin versetzt. Nach wenigen Stunden hatte sich ein ziegelroter Niederschlag in reichlicher Menge abgeschieden. Das Rohprodukt, ein Gemenge des Toluidids und seines Toluidinsalzes, begann bei 140° zu sintern und schmolz unter Zersetzung bei etwa 175°. Dasselbe wurde mit verdünnter Natronlauge aufgenommen und vom abgeschiedenen festen p-Toluidin abfiltriert. Die rote alkalische Lösung ward mit verdünnter Salzsäure an-

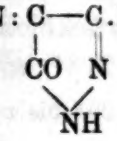
gesäuert, das so gefällte gelbe Toluidid in der beim Anilid beschriebenen Weise weiter behandelt und dreimal aus der 40-fachen Menge Alkohol umkrystallisiert.

Die Substanz verlor beim Erhitzen auf 120° wie das Anilid bis zu 3% an Gewicht und färbte sich dabei reiner gelb. Smp. 222°—223° unter Zersetzung.

0,2876 g gaben 0,5628 g CO_2 und 0,1080 g H_2O.
0,1535 g gaben 30,6 ccm N bei 20° und 765 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3N_4$ (246):	Gefunden:
C	53,66	53,37 %
H	4,07	4,20 „
N	22,76	22,95 „.

4-Isonitroso-5-pyrazolon-3-carbaminsäure-methylester,



Reines, über Kali getrocknetes Azid wird mit dem 15-fachen Gewicht Methylalkohol am Rückflußkühler gekocht Die Gasentwicklung wird äußerst lebhaft. Die anfangs vollkommen klare und tief dunkelrot gefärbte Lösung trübt sich während des Kochens, und nach kurzer Zeit beginnt das Urethan als schwerer, schön ziegelroter Niederschlag sich abzuscheiden. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung destilliert man den Alkohol etwa zur Hälfte ab. Das nach dem Erkalten abfiltrierte Produkt ist beinahe rein und schmilzt nach dem Trocknen im Exsiccator unter Zersetzung bei 218°. Die Ausbeute beträgt etwa 75%. Bei weiterem Eindampfen der Mutterlauge scheidet sich nur stark verunreinigtes und braun gefärbtes Urethan aus, dessen Gewinnung sich nicht lohnt.

Die Substanz krystallisiert aus Methylalkohol in kleinen Nädelchen, welche $^3/_4$ Mol. Krystallalkohol enthalten; dieser entweicht beim Erhitzen auf 80°.

0,1664 g gaben, im Exsiccator getrocknet, 38,5 ccm N bei 18° und 754 mm.
0,7822 g verloren bei 80° in 5 Stunden 0,0890 g.

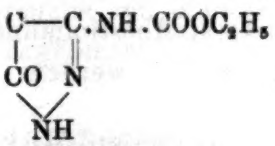
	Berechnet für $C_5H_6O_4N_4 + {}^3/_4 CH_4O$ (210):	Gefunden:
N	26,67	26,51 %
CH_4O	11,43	11,38 „ .

0,3076 g, bei 80° getrocknet, gaben 0,3621 g CO_2 und 0,0929 g H_2O. 0,1401 g gaben 37,0 ccm N bei 18° und 753 mm.

	Berechnet für $C_5H_6O_4N_4$ (186):	Gefunden:
C	32,26	32,10 %
H	3,23	3,38 „
N	30,11	30,21 „ .

Das Methylurethan ist in Äthylalkohol leicht, in Methylalkohol schwerer löslich; in Aceton, Essigäther und Chloroform ist es schwer, in Äther und Benzol nur beim Kochen etwas löslich, in Ligroin unlöslich. Alkalien lösen die Verbindung spielend mit tiefroter Farbe; dabei entwickelt sich in der Kälte erst nach längerem Stehen Ammoniak.

4-Isonitroso-5-pyrazolon-3-carbaminsäureäthylester,



Wurde durch Kochen des Azids mit der zehnfachen Menge frisch über Kalk destillierten Äthylalkohols in der beim Methylurethan beschriebenen Weise dargestellt. Außer Stickstoff entweichen hier jedoch auch Kohlendioxyd und Stickstoffwasserstoffsäure, welche in vorgelegter Baryt- und Silbernitratlösung aufgefangen und identifiziert wurden. Nachdem die rasch eintretende und stürmische Gasentwicklung sich verlangsamt hatte, wurde die tief dunkelrote Lösung noch 2 Stunden lang auf dem Wasserbad gekocht. Da sich beim Abkühlen nur wenig Substanz ausschied, wurde ein Teil des Alkohols abdestilliert. Nach eintägigem Stehen hatte sich nunmehr eine beträchtliche Menge des in Alkohol leicht löslichen roten Äthylurethans abgeschieden. Manchmal waren in dem roten Niederschlage geringe Mengen eines hellgelben Körpers sichtbar. Das Produkt wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält rote Nädelchen, die zu kugeligen Krystallaggregaten verwachsen sind, Krystallalkohol enthalten und bei 173° unter Zersetzung schmelzen. Noch schöner läßt

sich das Rohprodukt aus heißem Wasser umkrystallisieren die so erhaltenen Nädelchen waren heller gefärbt, verwitterten allmählich im Exsiccator und schmolzen dann bei 177°. Beim Erhitzen des aus Alkohol oder aus Wasser umkrystallisierten Äthylurethans bis auf 120° trat keine Gewichtskonstanz ein, es schien vielmehr unter Braunfärbung eine langsame Zersetzung stattzufinden; die Analyse ergab ein Prozent Stickstoff zu viel.

Das Äthylurethan wurde daher aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schon beim Erhitzen auf 80° trat hier Gewichtskonstanz ein; die getrocknete Substanz schmolz bei 174°.

0,5207 g, exsiccatortrocken, verloren bei 80° 0,0557 g.

	Berechnet für $C_6H_8O_4N_4 + {}^3/_4CH_4O$ (224):	Gefunden:
CH_4O	10,71	10,70 %.

0,1334 g, bei 80° getrocknet, gaben 33,6 ccm N bei 21° und 734 mm.

	Berechnet für $C_6H_8O_4N_4$ (200):	Gefunden:
N	28,00	27,67 %.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung konnte infolge Mangel an Material nicht ausgeführt werden.

Zersetzung des 4-Isonitroso-5-pyrazolon-3-carbaminsäuremethylesters durch verdünnte Salzsäure.

Vorversuche.

Beim Kochen von 1 g Methylurethan mit 15 ccm 20-prozent. Salzsäure ging die Substanz unter Gasentwicklung mit hellgelber Farbe in Lösung; an den Stellen, an welchen die Gase im Kühler mit der Luft in Berührung kamen, traten rote Dämpfe auf, welche Jodkaliumstärkepapier bläuten.

Ein Teil der salzsauren, nach Blausäure riechenden Lösung wurde nach Zugabe von Natriumacetat mit Natriumnitrit versetzt, um etwa entstandenes Pyrazolonamin (siehe theoretischer Teil) in die entsprechende Diazoverbindung überzuführen. Die Flüssigkeit wurde sodann in alkalische Resorcinlösung gegossen. Diese blieb klar und zeigte nur die von der Einwirkung von salpetriger Säure und Alkali auf Resorcin herrührende Grünfärbung.

Ein anderer Teil der salzsauren Lösung wurde mit Natronlauge übersättigt; dabei entwickelte sich sofort Ammoniakgas,

die alkalische Flüssigkeit gab ferner mit Eisenvitriol und Ferrichlorid auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure Berliner Blau.

Der Rest der salzsauren Lösung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft. Beim Aufnehmen des Rückstandes mit wenig heißem Wasser schied sich nach längerem Stehen eine gelbe, salzsäurefreie Substanz aus. Im Schmelzröhrchen war dieselbe bei 300° nur gebräunt, über der Flamme erhitzt, schmolz sie unter Zersetzung. Das Filtrat dieses Körpers entwickelte mit Alkalien viel Ammoniak. Beim Versetzen mit Natriumacetat und Chlorcalcium fiel oxalsaurer Kalk aus. Eine auf Zusatz von Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat entstehende, beinahe farblose feinblättrige Ausscheidung, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und Alkohol bei 176° schmolz, erwies sich als oxalsaures Phenylhydrazin. Durch Schütteln mit Benzaldehyd wurde kein Niederschlag erhalten.

Mehrere analoge Versuche mit kleinen Mengen Methylurethan lieferten gleiche Ergebnisse.

Hauptversuch.

30 g Methylurethan wurden mit 450 g 20-prozent. Salzsäure am Rückflußkühler gekocht. Unter Aufschäumen entwichen Massen von Kohlensäure und Blausäure, die als Baryumcarbonat und Berliner Blau identifiziert wurden. Stickoxyde waren bei diesem Versuche nicht nachzuweisen. Nach 10 Minuten war das Urethan mit dunkelroter Farbe vollkommen gelöst; nach weiteren 10 Minuten wurde die Lösung hell gelbrot, die Gasentwicklung war aber erst nach 45 Minuten beendet. Beim Abkühlen schieden sich in Flocken zunächst 0,65 g eines gelbbraunen Körpers aus, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde.

Das gesamte Filtrat wurde im Vakuum bei 50° zur Trockene gebracht. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser versetzt, zur Entfernung der anhaftenden Salzsäure im Vakuum eingedampft und noch zweimal in gleicher Weise behandelt. Beim Auflösen des Rückstands in 30 ccm kochendem Wasser trat von neuem geringe Gasentwicklung und Geruch von Blau-

säure auf. Aus der Flüssigkeit schieden sich nach längerem Stehen 7 g des oben beschriebenen gelben, jedoch sehr unreinen Körpers aus. Derselbe wurde in 70 ccm heißem Wasser gelöst; beim Erkalten fiel nur 1 g wieder aus. Die bei beiden Krystallisationen erhaltenen Mutterlaugen wurden im Vakuum eingetrocknet. Der Rückstand (21 g) wurde mit Eiswasser längere Zeit verrieben, wobei der größte Teil in Lösung ging; es hinterblieben nur 1,5 g der oben erwähnten Verbindung, von welcher zusammen etwa 3 g zur Untersuchung zur Verfügung standen. Über die Eigenschaften dieses Körpers wird am Schluß berichtet.

Nachweis von Hydrazinsalz: Die vereinigten, mit Wasser verdünnten Filtrate des gelben Körpers wurden wiederholt vorsichtig mit Benzaldehyd versetzt. Die sofort eintretende Trübung verschwand merkwürdigerweise beim Umschütteln jedesmal wieder. Erst nachdem eine größere Menge Aldehyd zugesetzt war, trat reichliche Abscheidung eines gelben Niederschlages ein, der aus fast reinem Benzaldazin bestand. Die getrennt abfiltrierten Portionen schmolzen zwischen 90° und 93° und wogen exsiccatortrocken zusammen 5,5 g. Diese 5,5 g Benzaldazin enthalten 0,74 g Stickstoff. Bei den angewandten 30 g Methylurethan wiegt der im Hydrazinrest des Pyrazolonkernes enthaltene Stickstoff 4,00 g. Es wurden also nur 18,5 % desselben als Hydrazinsalz abgespalten.

Nachweis von Hydroxylaminsalz: Das etwa 800 ccm betragende Filtrat vom Benzaldazin wurde zur Entfernung des überschüssigen Aldehyds viermal mit im ganzen 250 g Äther durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers etwa 2,2 g eines nach Benzaldehyd riechendes Öles. Dieses wurde in Wasser suspendiert und mit Dampf destilliert, bis kein Benzaldehyd mehr überging. Die rückständige Flüssigkeit trübte sich beim Erkalten und wurde von neuem ausgeäthert. Die wäßrige Lösung wurde eingedampft. Sie hinterließ nur wenige Milligramm einer gelbroten Substanz, die sich in Salzsäure spielend leicht löste. Eine Probe dieses Rückstands gab, in Wasser gelöst, mit Silbernitrat ein gelbes Silbersalz, das in Salpetersäure und in

Ammoniak leicht löslich war; die ammoniakalische Lösung des Silbersalzes wurde beim Erhitzen reduziert.

Der Ätherauszug hinterließ beim Abdestillieren 0,9 g eines Öles von eigentümlichem Geruch. Dasselbe erwies sich als Benzaldoxim.[1]) 0,68 g desselben wurden mit verdünnter Salzsäure in einem Rundkölbchen gekocht und gleichzeitig der abgespaltene Aldehyd durch einen eingeleiteten Dampfstrom abgeblasen. Nach einstündigem Erhitzen war die Zersetzung vollendet. Der im Destillat befindliche Benzaldehyd wurde als Benzaldazin gewogen, und dieses durch den Schmelzpunkt identifiziert.

	Berechnet:	Gefunden:
Benzaldazin	0,584 g	0,490 g.

Die vom Aldehyd befreite salzsaure Flüssigkeit wurde zunächst auf dem Wasserbad, dann im Vakuum über Kali zur Trockene gebracht. Das zurückbleibende, beinahe rein weiße Salz wurde als Hydroxylaminchlorid erkannt.

	Berechnet:	Gefunden:
NH_2OH,HCl	0,391 g	0,315 g.

Die Lösung des Salzes reduzierte Fehlingsche Lösung in der Kälte langsam, heiß augenblicklich. Beim Schütteln der wäßrigen Lösung mit Benzaldehyd trat keine Trübung oder Abscheidung von Benzaldazin ein, ein Beweis, daß kein Hydrazinsalz vorlag. Goldchlorid wurde nur in alkalischer Lösung reduziert. Die wäßrige, mit Natriumacetat versetzte Lösung gab nach längerem Schütteln mit einer Spur Benzoylchlorid auf Zusatz von Eisenchlorid und Salzsäure intensive Violettfärbung.[2])

Nachweis von Salmiak: Die von Hydrazin- und Hydroxylaminsalzen befreite Lösung wurde wieder zur Trockene eingedampft. Der Rückstand (11 g) reduzierte Fehlingsche Lösung nicht mehr. Derselbe wurde mit verdünnter Natronlauge im Überschuß destilliert und die übergehende Base in Salzsäure aufgefangen. Das Destillat wurde im Vakuum bei

[1]) Dieses kann nur beim Ausschütteln der wäßrigen Lösung mit Benzaldehyd durch Einwirkung des letzteren auf das darin enthaltene Hydroxylaminsalz entstanden sein.

[2]) Vgl. Bamberger, Ber. 32, 1805 (1899).

niederer Temperatur eingedampft und so 6,14 g eines beinahe weißen Salzes erhalten. Dasselbe reduzierte Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung nicht und zeigte nach dem Diazotieren mit alkalischer Resorcinlösung keine Farbstoffbildung. Aus der wäßrigen Lösung des Salzes wurde mit Platinchlorid ein gelber Niederschlag von reinem Platinsalmiak erhalten.

0,2155 g, bei 120° getrocknet, gaben beim Glühen 0,0941 g Pt.

	Berechnet für $(NH_4)_2PtCl_6$ (444):	Gefunden:
Pt	43,92	43,67 %.

Nachweis der Oxalsäure: Der natronalkalische Rückstand obiger Destillation wurde mit Essigsäure angesäuert und in der Siedehitze mit Chlorcalciumlösung versetzt. Es fielen 2,9 g eines etwas grau gefärbten krystallinischen Niederschlages aus. Dieser wurde in wenig Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung durch Zusatz von Natriumacetat wieder abgeschieden. Das nunmehr weiße Salz wurde zur Analyse bei 130° getrocknet und zeigte die Zusammensetzung des oxalsauren Kalks.

0,7570 g verloren bei 215° 0,0964 g H_2O und hinterließen beim Glühen 0,2902 g CaO.

	Berechnet auf $C_2O_4Ca + H_2O$ (146):	Gefunden:
H_2O	12,33	12,74 %
Ca	27,40	27,41 „.

Untersuchung des gelben hochschmelzenden Körpers: Die Substanz bräunt sich allmählich beim Erhitzen im Schmelzröhrchen, ist aber bei 300° noch nicht geschmolzen. Sie löst sich leicht in Natriumcarbonat und in Alkalilauge mit gelbroter Farbe, wobei schon in der Kälte langsam Ammoniak entwickelt wird. Die wäßrige Lösung reagiert auf Lackmuspapier sauer und gibt mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag, der sich auf Zusatz von wenig Ammoniak vermehrt, im Überschuß des letzteren aber, sowie in Salpetersäure wieder in Lösung geht; die ammoniakalische Silbersalzlösung wird beim Stehen reduziert. Mit Benzaldehyd und Phenylhydrazin gibt die wäßrige Lösung des Körpers beim Schütteln keine Abscheidungen. Eisenchlorid färbt die wäßrige

Lösung dunkelrot. Die im Exsiccator getrocknete Substanz verlor bei 108° 6,55 % an Gewicht.

I. 0,2999 g, bei 108° getrocknet, gaben mit Bleichromat verbrannt 0,3459 g CO_2 und 0,0837 g H_2O.
0,1423 g gaben 46,6 ccm N bei 22° und 753 mm.

II. 0,1001 g, bei einem der beschriebenen Vorversuche erhalten und bei 108° getrocknet (Gewichtsverlust 5,26 %), gaben 32,0 ccm N bei 19° und 753 mm.

	Berechnet für $C_3H_3O_2N_3$ (113):	Gefunden: I.	II.
C	31,86	31,45	— %
H	2,65	3,12	— „
N	37,17	36,75	36,40 „.

0,313 g eines etwas salmiakhaltigen Rohproduktes mit einem Stickstoffgehalt von 36,14 % (durch vorheriges Trocknen bei 108° hatte die Substanz 5,12 % an Gewicht verloren) wurden nochmals $1^1/_2$ Stunden lang mit 20 ccm verdünnter Salzsäure unter Rückfluß gekocht. Es trat nur noch geringe Gasentwicklung mit Geruch nach Blausäure ein. Beim Eindampfen im Vakuumexsiccator schieden sich 0,093 g graubraun gefärbter Substanz aus, welche noch alle Eigenschaften des ursprünglichen Produktes zeigte; im salzsauren Filtrat waren geringe Mengen von Hydrazin nachweisbar.

0,0762 g, bei 108° getrocknet, gaben 25,3 ccm N bei 20° und 748 mm.

	Berechnet für $C_3H_3O_2N_3$ (113):	Gefunden:
N	37,17	37,37 %.

Der Körper ist mindestens bimolekular, $(C_3H_3O_2N_3)_2$, vgl. S. 287); derselbe wurde noch nicht weiter untersucht.

Experimentell abgeschlossen, Heidelberg, 1905.

Die pyrogenetische Zersetzung von s-Tetrachloräthan und Trichloräthylen;

von

O. Nicodemus.

Unterwirft man Halogenalkyle unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit der Zersetzung bei hoher Temperatur, so zerfallen dieselben unter Abgabe von Salzsäure und Chlor in einfache ungesättigte Reste, die, meist unbeständig, nur selten als solche gefaßt werden können. Immer erhält man aber perchlorierte gesättigte Verbindungen, die durch Addition an diese primären ungesättigten Reste entstanden sind, und daneben hochchlorierte aliphatische wie aromatische Derivate, welche sekundär durch Zusammentreten solcher Reste sich gebildet haben. So erhielten Besson[1]) bei der pyrogenetischen Zersetzung von Chloroform, dem 1% Jod zugesetzt war, neben Salzsäure und Chlor beim Überleiten über glühenden Bimstein Perchlormethan, Perchloräthylen, Pentachloräthan, Hexachloräthan, Hexachlorbenzol und ein Perchlorbutin, C_4Cl_6, unbekannter Konstitution, ferner bei der Zersetzung von Tetrachlorkohlenstoff in einer Wasserstoffatmosphäre, die natürlich Reduktionswirkungen zeigen mußte, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachloräthylen und Hexachloräthan, endlich neuerdings Löb[2]) beim Überhitzen von Chloroformdämpfen an einer elektrisch auf durchschnittlich 900° erhitzten Platinspirale neben Salzsäure Tetrachloräthylen, Hexachloräthan und Hexachlorbenzol, weiter aus Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrachloräthylen neben freiem Chlor Hexachlorbenzol, Hexachloräthan und Tetrachloräthylen.

In den letzten Jahren sind nun einige chlorierte Äthylen- und Äthanverbindungen wie s-Dichloräthylen, Trichloräthylen, s-Tetrachloräthan und andere billig und in großen Mengen im

[1]) Besson: Bull. soc. chim. [3] 9, 175 u. [3] 11, 917.
[2]) Löb: Z. f. Elektr. 7, 903 (1901).

Handel zu haben, und dies gab die Veranlassung, Untersuchungen oben besprochener Art anzustellen.

Als Apparatur benutzte ich im wesentlichen eine gleiche, wie sie von Ipatiew[1]) bei der pyrogenetischen Zersetzung von Alkoholen beschrieben wurde. In einem Rundkolben, der mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossen war, wurde das zu zersetzende Halogenalkyl bis fast zum Sieden erhitzt und durch ein in die Flüssigkeit eintauchendes Glasrohr ein gut getrockneter, luftfreier Kohlensäurestrom eingeleitet, welcher die sich bildenden Dämpfe in ein mit Bimsteinstücken gefülltes Verbrennungsrohr mitführte. Während nun die Heizung dieses Rohres, in dem sich die Zersetzung vollzieht, sonst durch einen Verbrennungsofen erfolgte, welcher die Erreichung einer nicht zu hohen, auf eine größere Strecke konstanten und leicht regulierbaren Temperatur unmöglich machte, bediente ich mich als Heizquelle der Elektrizität. Zu diesem Zwecke war das weite Verbrennungsrohr, das im Laufe der Versuche mit bestem Erfolge durch ein Quarzrohr gleicher Weite ersetzt wurde, mit einer Lage Nickeldraht von 1 mm Dicke umwickelt, dessen Windungen von einander durch Asbestschnur gut isoliert waren. Die Länge des Drahtes betrug ca. 6 Meter, sein Widerstand 2,2 Ohm. Die Wickelung geschah so, daß an beiden Enden des Rohres, um ein Anbrennen der Korke zu verhüten, 8 cm frei blieben. Nach außen war das Ganze durch mehrere Lagen Asbestpapier gut gegen Wärmeverlust geschützt. Der zur Heizung nötige Strom wurde einer Lichtleitung von 72 Volt Spannung entnommen und durch einen Rheostaten auf die gewünschte Ampèrezahl gestöpselt.

Wie schon erwähnt, war das Rohr mit Bimssteinstücken beschickt, jedoch zeigte es sich vorteilhaft, dasselbe zur Verhütung von Verstopfungen nur so weit mit großen Stücken zu füllen, als die Wickelung reichte. Aus dem Zersetzungsrohr führte eine schiefwinklige Glasröhre von ungefähr gleicher Weite wie dieses auf den Boden einer geräumigen Woulfschen Flasche, an die noch vier große Waschflaschen angeschlossen waren, von denen die letzte mit einem als

[1]) Ipatiew: Ber. 34, 3579.

saugender Aspirator dienenden Gasometer verbunden war. Die beiden ersten Waschflaschen hinter der leer bleibenden Woulfschen Flasche wurden mit Äther gefüllt und standen in Eis, die beiden letzten enthielten ebenso wie das Gasometer Wasser. Die Verbindung der einzelnen Gefäße untereinander geschah mittels Gummischlauches, jedoch war es bei der stark zerstörenden Wirkung der untersuchten Halogenverbindungen auf Gummi von Wichtigkeit, daß sich immer Glas mit Glas berührte. Ein zuerst noch zwischen Verbrennungsrohr und Woulfsche Flasche eingeschalteter Liebigscher Kühler wurde nach einigen Versuchen weggelassen, da er keinerlei Einfluß auf die Kondensation der übergehenden Dämpfe hatte, dagegen mußte noch wegen des oft auftretenden starken Druckes in der Apparatur zwischen Kohlensäureapparat und Rundkolben eine große leere Sicherheitswaschflasche eingefügt werden.

Um nun die Zersetzung einzuleiten, wurde die ganze Apparatur mit Kohlensäure gefüllt und das Zersetzungsrohr langsam angeheizt, bis die gewünschte kontante Temperatur erreicht wurde, was nach $1^1/_2$—2 Stunden meist der Fall war. Die Bestimmung der Temperatur geschah so, daß in das Verbrennungsrohr durch einen der beiden Korke ein Platin-Iridiumelement eingeführt wurde. Dasselbe war bis zur Lötstelle gut isoliert und von solcher Länge, daß durch Verschieben sowohl vor Beginn der Zersetzung, als auch während derselben an allen Stellen des Rohres die Temperatur kontrolliert werden konnte. Es gelang bei dieser Anordnung leicht, durch Regulieren der Stromstärke bei allen Versuchen eine Temperatur von 700° einzuhalten, wobei die Länge der Strecke mit dieser Maximaltemperatur bei einer Länge der Wickelung von 65 cm ca. 30 cm betrug. Sobald nun die Temperatur konstant war, wurde die zu untersuchende Halogenverbindung bis fast zum Sieden erhitzt und der Kohlensäurestrom so reguliert, daß die in die Woulfsche Flasche eintretenden Dämpfe eine hellbraune Farbe beibehielten und so die allzureiche Abscheidung von Kohlenstoff im Zersetzungsrohr und infolgedessen eine Verstopfung desselben so weit als möglich verhindert wurde. Leider ließ sich dieser Mißstand nie ganz vermeiden, namentlich bei der Zersetzung des Tri-

chloräthylens mußte fortwährend die Destillationsgeschwindigkeit geändert werden, da nur so einer dauernden Verstopfung der Verbindungsröhren mit sublimierendem Hexachlorbenzol und Harz (Teer) vorgebeugt werden konnte. Es war mir deshalb nicht möglich, die Versuche quantitativ zn verfolgen, da, wie leicht verständlich, bei konstanter Temperatur die Menge der Zersetzungsprodukte von der Destillationsgeschwindigkeit abhängt.

I. Das Verhalten von s-Tetrachloräthan bei hoher Temperatur.

Das s-Tetrachloräthan vom Sdp. 147° spaltet schon beim Destillieren nachweisbare Menge Salzsäure ab, es trat daher, wie zu erwarten war, schon bei 330°—350° erhebliche Salzsäureabspaltung im Rohr ein, die jedoch nur kleine Mengen Trichloräthylen lieferte. Erst bei 700° war die Zersetzung so lebhaft, daß die vorher weißen Dämpfe in der Vorlage sich bräunten und reichliche Kohlenabscheidung sich bemerkbar machte. Die Salzsäurenebel, welche noch stark mit Kohlensäure verdünnt waren, konnten nur sehr schwer von den Dämpfen tief siedender Zersetzungsprodukte befreit werden. Kühlung war völlig wertlos und selbst die beiden großen Waschflaschen mit Äther, der sich als bestes Absorptionsmittel erwies, ließen keine völlige Trennung der gasförmigen von den flüssigen Reaktionsprodukten zu. Nach dem vorsichtigen Abdestillieren des Äthers hinterblieben die leicht siedenden Destillationsprodukte, die zugleich mit dem Inhalt der Woulfschen Flasche der fraktionierten Destillation unterworfen wurden. Ein längeres vorheriges Waschen oder gar eine Wasserdampfdestillation unterließ ich infolge der leichten Angreifbarkeit ungesättigter hochchlorierter aliphatischer Verbindungen durch Wasser bei Anwesenheit von Licht und Luft. Ich erhielt so Fraktionen von 10° zu 10°, während eine schwarze krystalline Masse hinterblieb, die für sich aufgearbeitet wurde. Viele Versuche, durch sorgfältige weitere Fraktionierung von 5° zu 5° mit Glasperlenaufsatz eine scharfe Trennung der Gemische herbeizuführen, mißlangen infolge der geringen Unterschiede der Zersetzungsprodukte in Löslichkeit, spez. Gewicht und Siedepunkt. Auch Oxydation, Reduktion

und Behandeln mit alkoholischem Kali führten zu keinen eindeutigen Resultaten, dagegen fand ich in der Addition von Brom ein Mittel, die verschiedenen Produkte zu trennen. Während Brom auf gesättigte Chloralkyle in der Sonne bei Ausschluß von Wasser nicht merklich substituierend einwirkt, wird es sofort von ungesättigten Verbindungen unter Bildung hoch siedender Chlorbromderivate absorbiert. Ich verfuhr im allgemeinen so, daß ich zu den einzelnen gut getrockneten Fraktionen Brom unter Kühlung im Licht so lange zutropfen ließ, bis keine Absorption mehr erfolgte. Nach Entfernung des überschüssigen Broms und Trocknen mit Chlorcalcium wurde dann das Reaktionsprodukt der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei zuerst die gesättigten Chlorverbindungen übergingen, während die hoch siedenden Chlorbromderivate meist unter vermindertem Druck rektifiziert werden mußten. Es gelang so, folgende Zersetzungsprodukte zu fassen:

s-Dichloräthylen, Sdp. 55° aus Fraktion 45°—60°, bildet mit Brom sofort das bekannte s-Dichlordibromäthan, Sdp. 190° bis 195°.

Chloroform, Sdp. 61°, aus Fraktion 55°—65°, charakterisiert durch das spez. Gewicht, die Isonitrilreaktion und die grüne Fluorescenz mit Resorcin-Natronlauge.

Tetrachlorkohlenstoff, Sdp. 79°, aus Fraktion 70°—85° durch spez. Gewicht und Isonitrilreaktion nachgewiesen.

Trichloräthylen, Sdp. 88°, als Hauptzersetzungsprodukt aus Fraktion 70°—100°. Dasselbe addiert leicht Brom unter Bildung eines bei 200°—205° unter Zersetzung übergehenden Öles, das sehr heftig die Augen angreift. Bei 17 mm siedet es bei 94°—95°, sein spez. Gewicht beträgt $2{,}3045^{30°}/_{30°}$ Mit alkoholischem Kali erhält man das bekannte Monobromtrichloräthylen vom Sdp. 145°—148°, entsprechend der Gleichung $CHClBr.CCl_2Br + KOH = CClBr{=}CCl_2 + KBr + H_2O$ aus s-Dibromtrichloräthan entstanden.

Perchloräthylen, Sdp. 121°, aus Fraktion 110°—130°. Dasselbe bildet mit Brom sofort das feste s-Dibromtetrachloräthan vom Smp. 200°—205°.

Pentachloräthan, Sdp. 162°, aus Fraktion 150°—170°, hieraus erhält man mit alkoholischem Kali das bei 121° siedende Tetrachloräthylen.

Hexachloräthan, Smp. und Sdp. 187°, erstarrte in Fraktion 180°—190° in kampferartig riechenden Krystallen.

Die Mengenverhältnisse betrugen in Prozenten des rohen Zersetzungsproduktes: $CHCl{=}CHCl$ 1—5%, $CHCl_3$ 5—8%, CCl_4 5—8%, $CCl_2{=}CClH$ 50—60%, C_2Cl_4 5—10%, C_2Cl_5H 1—3%, C_2Cl_6 1—3%. Der Rest war Kohle und Hexachlorbenzol, das durch Destillation der, wie oben erwähnt, zurückgebliebenen schwarzen Krystallmasse isoliert wurde.

Die Analyse des im Gasometer nach Absorption der Salzsäure und des Kohlendioxydes verbliebenen Gasrestes ergab 0,2—0,3% Sauerstoff (von Undichtigkeiten herrührend), 1% Kohlenoxyd und bisweilen Spuren von Phosgen; freies Chlor konnte nicht beobachtet werden. Der Rest des Gases ließ sich in einer Kältemischung verflüssigen, der ungefähre Sdp. 50° weist darauf hin, daß vermutlich ein Gemisch von Dichlormethan, Sdp. 40,6°, und Dichloräthylen, Sdp. 55°, vorlag.

II. Das Verhalten von Trichloräthylen bei hoher Temperatur.

Die Zersetzung des bei 88° siedenden Trichloräthylens geschah in derselben oben beschriebenen Apparatur und unter gleichen Versuchsbedingungen. Nur war hier die Zersetzung wesentlich stürmischer, entsprechend dem ungesättigten Charakter der Verbindung, so daß bei allzu langsamer Destillation durch starke Kohle- und Hexachlorbenzolbildung Verbrennungs- und Ableitungsrohr in kurzen Zwischenräumen verstopft waren. Bei schnellerem Durchleiten der Dämpfe konnte wohl die Hexachlorbenzolbildung verringert werden, jedoch traten dann sofort beträchtliche Mengen freien Chlors auf, und außerdem fanden in dem Gasableitungsrohr kleine Explosionen unter Feuererscheinung statt, die wohl von primär aus Trichloräthylen unter Salzsäureabspaltung entstandenem Dichloracetylen herrührten, das, ehe es sich polymerisieren oder mit Chlor reagieren konnte, an das Licht gerissen wurde und hier sofort in Kohlenstoff und Chlor zerfiel. Die Zersetzung des Trichloräthylens betrug bei 450° erst einige Prozente, nahm dann aber bis 700° rasch zu. Die Zersetzungsprodukte wurden in gleicher Weise aufgearbeitet wie beim Tetrachloräthan beschrieben.

Ich bekam so in Prozenten des Rohproduktes folgende Verbindungen:

Dichlormethan, Sdp. 41° — 42°, nur bei Verarbeitung größerer Mengen von Trichloräthylen faßbar, Dichloräthylen 5—10%, Chloroform 5—10%, Tetrachlorkohlenstoff 5—10%, Perchloräthylen 5—10%, Tetrachloräthan 3—5% aus Fraktion 120° — 140° und zwar dem Siedepunkte und der Entstehungsmöglichkeit aus $CCl_2{=}CCl + HCl$ nach das a-$CH_2Cl \cdot CCl_3$ Sdp. 129°—130°, Pentachloräthan 3—5% und Hexachloräthan nur in Spuren.

Soweit waren also die Zersetzungsprodukte die gleichen wie beim s-Tetrachloräthan, jedoch erhielt ich von 180°—230° noch Fraktionen eines mit sublimiertem Hexachlorbenzol vermengten Öles, während ein schwarzer kristalliner Rückstand zurückblieb, der für sich verarbeitet wurde. Im Vakuum ließ sich aus den Fraktionen 180°—230° unter 17 mm Druck bei 98°—99° ein einheitlicher Körper in beträchtlicher Menge, im Durchschnitt 15% des Rohproduktes, erhalten, der bei gewöhnlichem Druck unter leichter Zersetzung bei 210°—212° überging, also dem oben erwähnten von Besson bei der Zersetzung von Chloroform erhaltenen als Perchlorbutin vom Sdp. 210° aufgefaßten Chlorderivat entsprach. Nähere Versuche ergaben jedoch, daß der Stoff Salzsäure abgeben konnte und also Wasserstoff enthalten mußte. Ungesättigte Bindungen bzw. starke Spannung in einem C-Ring waren ebenfalls leicht nachweisbar, da die Verbindung, wenn auch langsam, unter Zerfall und teilweiser Substitution Brom aufnahm und mit alkalischer Permanganatlösung sich oxydieren ließ. Eine vorgenommene Chlorbestimmung und die Verbrennung ergaben folgende Werte:

Ang. Subst. 0,1319 g 0,4325 g AgCl
0,2135 g 0,1464 g CO_2 0,0077 g H_2O
Gefunden: C 18,7 H 0,5 Cl 81,2 %
Die Analysen stimmten mithin auf die Verbindung $C_4Cl_6H_2$.
Berechnet: C 18,25 H 0,76 Cl 81,0 %

Das spez. Gewicht betrug $1{,}6610\,^{30°}/_{30°}$. Chinolin spaltete aus obigem Körper beim Erhitzen ein Mol. Salzsäure ab und gab eine recht beständige, charakteristisch riechende Verbindung, deren Sdp. bei 227° — 230° und unter 80 mm Druck

bei 130° lag. Eine Halogenbestimmung stimmte gut auf die Zusammensetzung C_4Cl_5H, so daß dieses Pentachlorbutin vielleicht mit dem von Zinke[1]) dargestellten C_4Cl_5H vom Sdp. 125° unter 75—80 mm Druck und der mutmaßlichen Konstitution $CCl_2{=}C{=}CCl.CHCl_2$ identisch ist. Erhitzen mit Na-Alkoholat führte zu einem bei 240°—245° unter 120 mm Druck siedenden angenehm riechenden Äther, dessen Analysen auf die Formel $C_3Cl_3H.C(OC_2H_5)_3$ stimmten, eine Reduktion mit Zink und Eisessig ergab ein Gemisch verschiedener Produkte, aus denen sich mit Sicherheit Allylchlorid, Sdp. 46°, und Trichlorpropylen, Sdp. 146°, isolieren ließen. Mithin war meine erste Annahme, in obiger bei 210°—212° siedenden Chlorverbindung ein Tetramethylenderivat in Händen zu haben, hinfällig, vielmehr muß dieser Körper als ein Hexachlorbuten angesprochen werden, das vermutlich die Konstitution $CCl_3.CH{=}CCl.CHCl_2$ hat.

Die Aufarbeitung des festen Rückstandes geschah ebenfalls wie beim Tetrachloräthan durch Destillation, wobei ich geringe Fraktionen von 240°—300° und dann eine Hauptfraktion von 300°—340° erhielt, der Rest war nicht mehr unzersetzt destillierbar. Zur Identifizierung wurden die Fraktionen von 240° bis 300° in warmem Alkohol gelöst, vom Ungelösten abfiltriert und die sich ausscheidenden Nadeln mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Ich erhielt so durch fraktionierte Krystallisation zwei ähnliche Körper, von denen der eine bei 85°—86° schmolz und sich mit rauchender Salpetersäure in Pentachlornitrobenzol, Smp. 146°, überführen ließ, also Pentachlorbenzol C_6Cl_5H war, während der andre vom Smp. 83°—84° und dem Sdp. 275°—280° mit alkoholischem Kali reagierte und mit rauchender Schwefelsäure unter HCl-Abspaltung Trichlorbenzaldehyd vom Smp. 91° gab und demnach das bekannte 2,3,4-Trichlorbenzalchlorid $C_6Cl_3H_2.CHCl_2$ war. Beide Verbindungen kamen nur in geringer Menge und zwar in 0,1—0,2% des Rohproduktes vor.

Die 20—25% des Rohproduktes betragende Hauptfraktion bestand fast ganz aus Hexachlorbenzol, jedoch ließ sich beim Digerieren mit warmem Alkohol, in dem das Hexachlorbenzol praktisch unlöslich ist, aus dem Filtrat ein Körper isolieren,

[1]) Zincke u. Fr. Küster, Ber. 26, 2113.

der mehrmals umkrystallisiert in farblosen balkenartigen Krystallen sich ausschied und den Smp. 101°—102° zeigte, sein Sdp. lag unzersetzt bei 320°—330°. Er war in allen organischen Lösungsmitteln gut löslich und ließ sich sublimieren, die Ausbeute betrug 0,3—0,5% des Rohproduktes. Eine Chlorbestimmung und Verbrennung ergaben folgende Werte:

0,1125 g angew. Substanz gaben 0,3395 g AgCl = 74,7% Cl.

0,2123 g angew. Substanz gaben 0,1951 g CO_2 und 0,0095 g H_2O = 25,06% C und 0,5% H.

Berechnet auf $C_6Cl_6H_2$:	C 25,08	Cl 74,2	H 0,72%
„ „ C_7Cl_7H:	C 25,2	Cl 74,5	H 0,3 „.

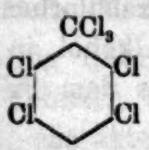
Mehrere Molekulargewichtsbestimmungen durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol ergaben Werte zwischen 325 und 350, stimmten also ziemlich auf C_7Cl_7H, Mol.-Gew. 369.

Ich versuchte nun, die Konstitution dieser Chlorverbindung durch ihr chemisches Verhalten aufzuklären. Versuche, Brom oder Chlor zu addieren, gaben selbst beim Erhitzen unter Druck das Ausgangsmaterial zurück, ebenso negativ verlief die Oxydation mit Kaliumpermanganat, so daß die Formel eines Hexachlordihydrobenzoles nicht mehr in Frage kommt, zumal es nicht gelang, durch Salzsäureabspaltung Pentachlorbenzol zu erhalten. Dagegen wirkte Chromsäure schnell unter Bildung von Chloranil auf obigen Körper ein, und Erhitzen mit alkoholischem Kali führte zu einem angenehm riechenden Äther, dessen Sdp. unter 120 mm Druck bei 240°—245° lag und dessen Verbrennung gut auf die Zusammensetzung $C_6Cl_4.H.C(OC_2H_5)_3$, also eines 2,3,5,6-Tetrachlor-Orthobenzoesäuretriäthylesters stimmte.

0,2552 g angew. Subst. gaben 0,4061 g CO_2 und 0,1104 g H_2O.

Berechnet:	C 43,1	H 4,4%
Gefunden:	C 43,4	H 4,8 „.

Chromsäure oxydierte diesen Äther sofort, verdünnte Salpetersäure langsam beim Erwärmen zu Chloranil, womit wohl mit Sicherheit die bei 101°—102° schmelzende Chlorverbindung als ein 2,3,5,6-Tetrachlorbenzotrichlorid



nachgewiesen ist. Die Verseifung zu der entsprechenden

Tetrachlorbenzoesäure mit Wasser ist noch bei 250° eine außerordentlich langsame.

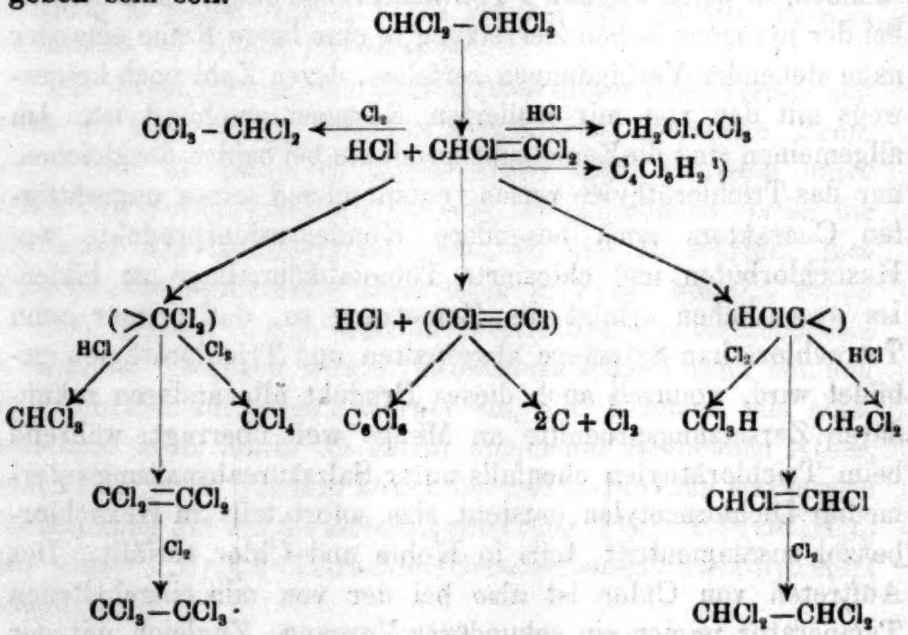
Die Analyse der Gase ergab eine gleiche Zusammensetzung wie beim Tetrachloräthan, nur waren immer etwas freies Chlor und außerdem mit Alkohol geringe Spuren von Phosgen als Kohlensäurediäthylester nachweisbar, das durch die vielen Verstopfungen der Röhre und das unvermeidliche Eindringen von Luft beim Öffnen aus $CO + Cl_2$ entstanden war.

Zusammenfassung.

Fassen wir die Resultate vorliegender Untersuchungen zusammen, so sehen wir, daß s-Tetrachloräthan und Trichloräthylen bei der pyrogenetischen Zersetzung in eine lange Reihe einander nahe stehender Verbindungen zerfallen, deren Zahl noch keineswegs mit den von mir isolierten Körpern erschöpft ist. Im allgemeinen sind die Zersetzungsprodukte bei beiden die gleichen, nur das Trichloräthylen vermag entsprechend seines ungesättigten Charakters noch besondere Kondensationsprodukte wie Hexachlorbuten und chlorierte Toluolabkömmlinge zu bilden. Im wesentlichen erfolgt die Zersetzung so, daß primär beim Tetrachloräthan Salzsäure abgespalten und Trichloräthylen gebildet wird, wodurch auch dieses Produkt alle anderen sekundären Zersetzungsprodukte an Menge weit überragt, während beim Trichloräthylen ebenfalls unter Salzsäureabspaltung intermediär Dichloracetylen entsteht, das sofort teils zu Hexachlorbenzol zusammentritt, teils in Kohle und Chlor zerfällt. Das Auftreten von Chlor ist also bei der von mir eingehaltenen Temperatur immer ein sekundärer Vorgang. Zugleich mit der Abspaltung von Salzsäure kann aber auch beim Trichloräthylen eine Spaltung an der doppelten Bindung in die nicht existenzfähigen Reste $>CHCl$ und $>CCl_2$ angenommen werden[1]), die dann entweder mit der frei werdenden Salzsäure und dem Chlor zu einfachen Methanderivaten wie Dichlormethan, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff zusammentreten — so entsteht auch bei der Zersetzung von s-Dichloräthylen, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, neben Chlor und Salzsäure als

[1]) Ähnliches siehe Kolbe, Ann. Chem. 54, 188; Löb, Z. f. Elect. 7, 903 (1901).

eines der Hauptzersetzungsprodukte Chloroform, dessen Auftreten nur aus der Addition von Cl_2 an die beiden Reste $>CHCl$ einfach erklärt werden kann — oder diese beiden Reste treten zusammen unter Bildung von s-Dichloräthylen und Tetrachloräthylen. Die noch fehlenden hoch chlorierten Äthanderivate wie as. Tetrachloräthan, Pentachloräthan und Hexachloräthan können dann sekundär aus Trichlor- oder Tetrachloräthylen durch Salzsäure oder Chloraddition entstanden sein. Es ließen sich vielleicht diese Vorgänge in folgendem Schema vereinigen, womit jedoch keine scharf bewiesene, sondern nur eine den Hauptverlauf gut veranschaulichende Erklärung gegeben sein soll.



[1]) Vermutlich entstanden aus $CCl_2{=}CHCl + CHCl{=}CCl_2 \rightarrow CCl_3.CH{=}CCl{-}CHCl_2$. Über die Bildung von Pentachlorbenzol, 2,3,4-Trichlorbenzalchlorid und 2,3,5,6-Tetrachlorbenzotrichlorid läßt sich keine einfache Erklärung geben.

Gießen, Phys.-Chem. Universitätslaboratorium.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

109. Zur quantitativen Bestimmung der Ameisensäure;

von

Hartwig Franzen und **F. Egger.**

Der eine von uns hat früher[1]) in Gemeinschaft mit H. Greve gezeigt, in welcher Weise die Scalasche Methode zur quantitativen Bestimmung der Ameisensäure verbessert werden muß, um allgemein anwendbar zu sein. Diese Verbesserung, welche gegenüber der alten Methode schon große Vorteile bietet, haftet aber immer noch die Unbequemlichkeit an, daß man die Bechergläser, in welchen die Ausfällung des Calomels erfolgt, zur Neutralisation bzw. zum Ansäuern zwei- bis dreimal aus dem Wasserbade herausnehmen muß.

Bei der Reaktion zwischen Ameisensäure und Merkurichlorid entsteht nach der Gleichung

$$HCOONa + 2\,HgCl_2 = Hg_2Cl_2 + CO_2 + HCl + NaCl$$

immer eine beträchtliche Menge freier Salzsäure; da nun freie Wasserstoffionen in größerer Konzentration die Beendigung der Reaktion hindern, müssen sie durch Neutralisation unschädlich gemacht werden, was früher durch mehrmaligen Zusatz von Natronlauge geschah. Es war nun zu erwarten, daß die Reaktion in der Lösung einer schwachen Säure, deren Dissoziation außerdem noch durch den Zusatz des betreffenden Neutralsalzes zurückgedrängt war, ohne Neutralisation zu Ende gehen würde und es wurde deshalb versucht, die Reaktion in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat durchzuführen. Die in den Tabellen niedergelegten Zahlen zeigen, daß die nach dieser Methode erhaltenen Resultate ebenso genau sind, wie die nach der alten gewonnenen. Die Abänderung bietet aber den großen Vorteil, daß die Reaktion ohne weitere Manipulationen vollständig zu Ende geht.

Die Ausführung einer Analyse nach dieser Modifikation gestaltet sich folgendermaßen. Das betreffende ameisensaure Salz wird in ca. 1 Liter Wasser gelöst und auf je 0,5 g Ameisensäure 50 ccm einer Lösung von 200 g Sublimat, 300 g Natriumacetat und 80 g Kochsalz in 1 Liter Wasser hinzugefügt. Diese Quecksilberlösung ist am Anfang nicht ganz klar, bei zweitägigem Stehen setzt sich die Trübung jedoch in Form eines farblosen Niederschlages zu Boden und man kann dann die überstehende klare Flüssigkeit abgießen; später tritt dann die Trübung nicht mehr auf. Das Gemenge wird nun 3—$3^1/_2$ Stun-

[1]) Dies. Journ. [2] 80, 368 (1909).

den in ein kochendes Wasserbad gestellt. Schon nach wenigen Minuten beginnt das Calomel sich abzuscheiden und setzt sich nach ca. $^1/_2$ Stunde in Form eines teilt geballten, teils feinkörnigen, krystallinischen Niederschlages ab. Weiterhin wird dann der Niederschlag auf Goochtiegeln abgesaugt und genau so weiter behandelt, wie in der früheren Mitteilung angegeben.

Tabelle I.

Nummer	Angewand. Menge Ameisensäure	Berechnete Menge Kalomel	Gefundene Menge Kalomel	Differenz in Gramm	Gefundene Menge Ameisensäure	Differenz in Gramm	Gefundene Menge Ameisensäure in %	Differenz in %
1	0,4602	4,7091	4,7110	+ 0,0019	0,4604	+ 0,0002	100,04	+ 0,04
2	0,4602	4,7091	4,7176	+ 0,0085	0,4610	+ 0,0008	100,18	+ 0,18
3	0,4602	4,7091	4,6968	− 0,0123	0,4590	− 0,0012	99,76	− 0,24
4	0,4602	4,7091	4,7067	− 0,0024	0,4600	− 0,0002	99,96	− 0,04
5	0,4602	4,7091	4,7037	− 0,0054	0,4597	− 0,0005	99,89	− 0,11
6	0,4602	4,7091	4,7133	+ 0,0042	0,4606	+ 0,0004	100,08	+ 0,08

Tabelle II.

1	0,2301	2,3545	2,3593	+ 0,0048	0,2306	+ 0,0005	100,20	+ 0,20
2	0,2301	2,3545	2,3481	− 0,0064	0,2295	− 0,0006	99,78	− 0,22
3	0,2301	2,3545	2,3489	− 0,0056	0,2296	− 0,0005	99,80	− 0,20
4	0,2301	2,3545	2,3570	+ 0,0025	0,2303	+ 0,0002	100,09	+ 0,09
5	0,2301	2,3545	2,3433	− 0,0112	0,2290	− 0,0011	99,60	− 0,40
6	0,2301	2,3545	2,3483	− 0,0065	0,2295	− 0,0006	99,78	− 0,22

Tabelle III.

1	0,9204	9,4182	9,4853	+ 0,0671	0,9270	+ 0,0066	100,7	+ 0,7
2	0,9204	9,4182	9,4397	+ 0,0215	0,9225	+ 0,0021	100,2	+ 0,2
3	0,9204	9,4182	9,4400	+ 0,0218	0,9226	+ 0,0022	100,2	+ 0,2
4	0,9204	9,4182	9,4745	+ 0,0563	0,9259	+ 0,0055	100,6	+ 0,6
5	0,9204	9,4182	9,5258	+ 0,1076	0,9309	+ 0,0105	101,1	+ 1,1
6	0,9204	9,4182	9,4535	+ 0,0353	0,9229	+ 0,0025	100,3	+ 0,3

Tabelle IV.

1	0,9204	9,4182	9,4358	+ 0,0176	0,9221	+ 0,0017	100,18	+ 0,18
2	0,9204	9,4182	9,4376	+ 0,0194	0,9222	+ 0,0018	100,19	+ 0,19
3	0,9204	9,4182	9,4263	+ 0,0081	0,9212	+ 0,0008	100,08	+ 0,08
4	0,9204	9,4182	9,4314	+ 0,0132	0,9216	+ 0,0012	100,10	+ 0,10
5	0,9204	9,4182	9,4099	− 0,0083	0,9196	− 0,0008	99,92	− 0,08
6	0,9204	9,4182	9,4375	+ 0,0193	0,9222	+ 0,0018	100,19	+ 0,19

Die in Tabelle III aufgeführten Zahlen, welche bei Anwendung von $^1/_{50}$ Mol. Ameisensäure erhalten wurden, sind nicht so gut, wie die mit $^1/_{100}$ und $^1/_{200}$ Mol. erhaltenen. Es wurden deshalb nochmals Versuche mit $^1/_{50}$ Mol. Ameisensäure angestellt, wobei sie in der Weise modifiziert wurden, daß diese

Menge Ameisensäure anstatt in 1 Liter Wasser in 2 Liter gelöst wurde; es zeigte sich, wie aus Tabelle IV hervorgeht, daß dann gute Resultate erhalten werden.

Die Konzentration der Ameisensäure muß also so gewählt werden, daß sie nicht mehr als 0,5 g pro Lit. Flüssigkeit beträgt.

Zum Schlusse wurden dann noch einige Versuche zur Bestimmung der Ameisensäure nach vorhergehendem Abdestillieren unternommen. Die Destillation der Ameisensäure wurde genau in der früher geschilderten Weise ausgeführt und das Destillat dann nach der neuen Methode behandelt. Die so erhaltenen Werte sind, wie aus Tabelle V hervorgeht, sehr genau.

Tabelle V.

Nummer	Angewand. Menge Ameisensäure	Berechnete Menge Kalomel	Gefundene Menge Kalomel	Differenz in Gramm	Gefundene Menge Ameisensäure	Differenz in Gramm	Gefundene Menge Ameisensäure in %	Differenz in %
1	0,4602	4,7091	4,7035	— 0,0055	0,4596	— 0,0006	99,88	— 0,12
2	0,4602	4,7091	4,6984	— 0,0107	0,4591	— 0,0011	99,77	— 0,23
3	0,4602	4,7091	4,7041	— 0,0050	0,4597	— 0,0005	99,92	— 0,08
4	0,4602	4,7091	4,7109	+ 0,0018	0,4604	+ 0,0002	100,05	+ 0,05
5	0,4602	4,7091	4,7052	— 0,0039	0,4598	— 0,0004	99,92	— 0,08
6	0,4602	4,7091	4,6997	— 0,0094	0,4593	— 0,0009	99,80	— 0,20

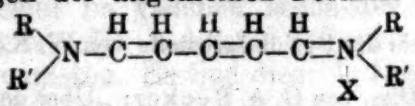
Über die Aufspaltung des Pyridins;

von

W. König und R. Bayer.

(Vorläufige Mitteilung.)

Vor kurzem veröffentlichten F. Reitzenstein und W. Breuning in diesem Journal[1]) unter gleichem Titel eine interessante Arbeit, in welcher sie an mehreren Beispielen nachwiesen, daß für die Sprengung des Pyridinringes unter gleichzeitiger Bildung sogenannter „Pyridinfarbstoffe" nicht nur das von Zincke[2]) zuerst verwendete 2,4-Dinitrochlorbenzol (bzw. dessen Derivate) und die von König[3]) benutzten Halogencyanide in Frage kommen, sondern daß noch eine ganze Reihe anderer — insbesondere auch anorganischer — Stoffe dazu befähigt sind. Hierbei entstehen zunächst Additionsprodukte der betreffenden Substanzen an Pyridin, welche weiterhin bei Einwirkung primärer oder sekundärer Amine in Farbstoffcharakter besitzende Verbindungen der allgemeinen Formel:



übergehen.

[1]) Dies. Journ. [2] **83**, 97 ff.
[2]) Ann. Chem. **330**, 361.
[3]) Dies. Journ. [2] **69**, 105.

Die genannten Forscher erzielten positive Resultate 1. mit Chlor, 2. mit Di-aryloxalimidchloriden, 3. mit Phosphorpentachlorid und 4. mit Monimidchloriden vom Typus des Benzanilidimidchlorids. Von diesen Substanzen sind die unter 1. und 2. genannten sehr gut, die unter 3. und 4. aufgeführten nur in relativ geringem Grade zur Erzeugung von Pyridinfarbstoffen geeignet.

Da wir uns — im Anschluß an mehrere in der Habilitationsschrift des Einen von uns[1]) mitgeteilte Beobachtungen — schon seit längerer Zeit ebenfalls mit einer systematischen Untersuchung aller derjenigen Substanzen beschäftigen, welche infolge ihres Aufbaus aus zwei negativen Hälften von vornherein zur Sprengung des Pyridinrings geeignet erscheinen, so möchten wir, im Hinblick auf die zitierte Abhandlung, einstweilen in aller Kürze die bisherigen Ergebnisse unserer Arbeiten mitteilen. Angaben über die Einzelheiten sollen später folgen.

Bei der Prüfung der in Betracht kommenden Stoffe wurde im allgemeinen so verfahren, daß man sie zunächst bei mäßiger Temperatur, und wenn dann keine nennenswerte Umsetzung eintrat, beim Siedepunkte des Pyridins mit diesem reagieren ließ. Es wurde dann jedesmal versucht, das primäre Additionsprodukt zu fassen, was in vielen Fällen auch gelang. Hierauf wurde dieses oder das ursprüngliche Reaktionsgemisch mit einem geeigneten Amin umgesetzt. Als solches diente vielfach Anilin, meistens jedoch Dihydro-α-methylindol, weil dies einen Farbstoff liefert, der sich sowohl wegen seiner guten färberischen Eigenschaften, wie wegen seiner charakteristischen Absorptionskurve[2]) besonders leicht identifizieren läßt.

Im folgenden sollen nunmehr die bisher untersuchten Verbindungen etwa in derjenigen Reihenfolge aufgeführt werden, wie die Fähigkeit der aus ihnen entstehenden Pyridin-Additionsprodukte zur Umsetzung mit Aminen wächst.

Von anorganischen Stoffen setzen sich nicht um: Phosphortrichlorid, Bortrichlorid, Siliciumtetrachlorid, Selentetrachlorid; in sehr geringem Grade: Schwefelchlorür, Selenchlorür, Thionylchlorid, Phosgen, Phosphoroxychlorid; mit leidlich guter Ausbeute an Pyridinfarbstoff: Thiophosgen und Phosphorsulfochlorid. Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel erhöht also die Reaktionsfähigkeit wesentlich, was auch für die nunmehr zu besprechenden organischen Verbindungen gilt.

---

[1]) Beiträge zur Chemie der Pyridinfarbstoffe von W. König. Würzburg 1907, S. 46 ff.

[2]) Vgl. hierüber die Diss. von G. A. Becker: „Über den Zusammenhang zwischen Farbe u. Konstitution der Pyridinfarbstoffe aus sekundären Aminen." Dresden 1910.

Von diesen lieferten kein Resultat: Chlorpikrin, Benzotrichlorid, die drei Nitrobenzoylchloride, Zimtsäurechlorid, Oxalylchlorid, Äthoxalylchlorid, Limonen- und Pinennitrosochlorid, α,β-(trans)-Dibromzimtsäure, 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol, Isatinchlorid, Dichlor- und Dibrom-α- und β-naphtochinon, Chinondichlordiimid, Succinimidbromid, Phthalylchlorid[1]), 4-Nitrochlorbenzol, 4-Nitrofluorbenzol, 4-Nitrochlornaphthalin, Trichlormethylsulfonchlorid, Fluoresceinchlorid. Die letzten fünf Verbindungen scheinen im Gegensatz zu den vorher genannten nicht einmal Additionsprodukte mit Pyridin zu liefern, selbst nicht bei Gegenwart von metallischem Kupfer oder Kupferjodür.

In sehr geringer Menge konnte dagegen Farbstoffbildung unzweifelhaft konstatiert werden bei Substanzen wie: Mucochlor- und Mucobromsäure, Di-, Tri- und Tetrachlorchinon, Chloracetessigester, α-Chlorcrotonsäure, Chlorfumarsaures Äthyl, α,β-(syn)-Dibromzimtsäure, Bromacetylen, Chlorglyoxim und Perchlormethylmercaptan ($CCl_3S—Cl$). Hierher gehört ferner das von uns ebenfalls untersuchte Benzanilidimidchlorid.

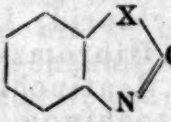
Wesentlich besser setzen sich um die meisten Aryljodidchloride und die Chlorthioameisenester, wie z. B.:

$Cl—C(=S)—S—CCl_3$ (Dimolekulares Thiophosgen) und $Cl—C(=S)—S.C_6H_5$.

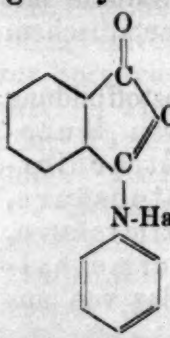
Da, wie Zincke[2]) angibt, gewisse Derivate des Dinitrochlorbenzols, z. B. Pikrylchlorid oder 1,3,6,4-Dinitrochlorphenol[3]) sich nicht zur Darstellung von Pyridinfarbstoffen eignen, so wurden eine Anzahl anderer Abkömmlinge jener Verbindung ebenfalls untersucht und zwar: 2,4-Dinitrofluorbenzol, 3,5,4-Dinitrochlorbenzoesäure und deren Methylester, 2,4-Dinitrochlorbenzol-6-sulfonsaures Kalium, 2,6-Dinitrochlorbenzol-4-sulfonsaures Kalium, 2,4-Dinitro-5-methyl-1-chlorbenzol, 2,6-Dinitro-4-methyl-1-chlorbenzol, 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin. Sämtliche Substanzen lieferten wohlcharakterisierte primäre Umsetzungsprodukte mit Pyridin, die ihrerseits wiederum glatt Farbstoffe zu erzeugen vermochten. — Gleiches gilt von dem dem Bromcyan analogen Dibromfuroxan.

Während die Reaktionsfähigkeit der eben angeführten Stoffe mit ziemlicher Sicherheit vorausgesehen werden konnte, war dies nicht im gleichen Maße der Fall bei den folgenden Verbindungen, die indessen teilweise sogar außerordentlich energisch reagieren. Es sind dies: 1. Isocyanphenylchlorid,

[1]) Dies gibt in glatter Reaktion ein weißes, sich schnell rot färbendes Additionsprodukt. [2]) Ann. Chem. 330, 374. [3]) Dies. Journ. [2] 82, 9.

$C_6H_5-N=C<^{Cl}_{Cl}$, 2. Substanzen von der allgemeinen Formel: 

wo X gleich O, S, NH oder $-CH=CH-$ ist, also die n-Halogen-Oxazole, -Thiazole, -Imidazole und die Derivate des α-Chlorchinolins.[1]) 3. Dichlor- und Dibromindenon und dessen Derivate. Sie übertreffen in ihrer Reaktionsfähigkeit das Dinitrochlorbenzol, da sie sogar β- und γ-substituierte Pyridinringe aufzuspalten vermögen. Sie liefern wohlcharakterisierte, gut krystallisierende Additionsprodukte der Formel:



die sich außerordentlich glatt mit Aminen in normaler Weise zu Pyridinfarbstoffen umsetzen. Auch sonst verhalten sich diese Additionsprodukte ganz analog dem Dinitrophenylpyridiniumchlorid. So geben sie z. B. mit Alkalien sehr leicht blaurot gefärbte, eine offene Methinkette enthaltende Pseudobasen. — Es lag natürlich nahe, die ganz ähnlich konstituierten, ebenfalls durch besondere Reaktionsfähigkeit des einen ihrer Halogenatome ausgezeichneten Dichlor- und Dibrom-α- und β-naphthochinone zu untersuchen. Dabei ergab sich, daß diese Substanzen zwar normale Additionsprodukte lieferten, aber bei der nachfolgenden Umsetzung mit Aminen keine Pyridinfarbstoffe erzeugten, sondern in anderer, noch nicht aufgeklärter Weise reagierten, wofür jedenfalls ihre chinoide Funktion verantwortlich zu machen ist.

Aus dem vorstehenden erhellt, daß die von Reitzenstein und Breuning[2]) vertretene Auffassung, welche „das Pyridin als einen Körper betrachtet, der auffallend widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel ist, sonst aber eine Aufsprengung des Ringes in einer wachsenden Zahl von Fällen zuläßt“ durchaus den Tatsachen entspricht. Es kann kein Zweifel darüber herrschen, daß sich zu den zahlreichen, bis jetzt bekannten Verbindungen, welche das Pyridin aufzuspalten vermögen, mit Leichtigkeit noch viele neue werden hinzufinden lassen. So kann man — um ein Beispiel anzuführen — mit ziemlich großer Sicherheit voraussagen, daß sich die von Nef[3]) dargestellten Mesoxanilidimidchloride $\begin{matrix} Ar.N=C \\ Ar.N=C \end{matrix}\!\!>\!C=O$ $\begin{matrix} Cl \\ \\ Cl \end{matrix}$ glatt umsetzen werden.

Dresden, 16. März 1911.

---

[1]) Merkwürdig ist, daß sich das ganz ähnlich gebaute Isatinchlorid, obwohl es ein Additionsprodukt liefert, nicht zur Aufspaltung des Pyridinrings eignet.

[2]) A. a. O., S. 111. [3]) Ann. Chem. **270**, 286.

Elektrolytische Oxydation von p-Benzochinon;

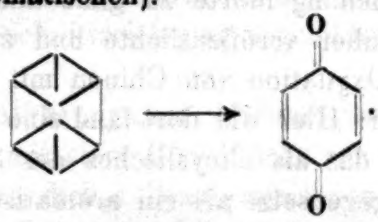
von

Richard Kempf.

[Chemisches Institut der Universität Berlin.]

Einleitung.

Wie ich früher an anderer Stelle[1]) mitgeteilt habe, kann man Benzol durch verschiedene Metallsuperoxyde, namentlich durch Silber- und Bleisuperoxyd, bei Gegenwart von Säuren in p-Benzochinon überführen. Mit dieser Reaktion verwandelt sich ein aromatischer Ring in einen ungesättigten alicyclischen[2]) (hydro-aromatischen):



Wird Benzol im elektrolytischen Bade mit rotierender Bleianode bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure oxydiert[3]), so findet sich unter den Nebenprodukten der Reaktion, die in der Hauptsache — mit etwa 50% Stromausbeute — zur Bildung von p-Benzochinon führt, Bernsteinsäure, wenn ohne, Maleinsäure, wenn mit Diaphragma elektrolysiert wird. Es ist klar, daß Maleinsäure das primäre Oxydationsprodukt ist, und daß die Bernsteinsäure sekundär aus der Maleinsäure durch Reduktion an der Kathode entsteht. Ferner ist es a priori sehr wahrscheinlich, daß die Maleinsäure nicht direkt aus dem Benzol gebildet wird, sondern aus dem zunächst entstehenden Chinon.

---

[1]) R. Kempf, Oxydationen mit Silberperoxyd. III. Die Oxydation von p-Benzochinon, Ber. 39, 3715 (1906).

[2]) Vgl. Eug. Bamberger, Ber. 22, 769 (1889).

[3]) Th. Kempf, Verfahren zur Darstellung von Chinon und Hydrochinon, D. R. P. 117251 (1899); Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, 6, S. 109.

Neben Malein- bzw. Bernsteinsäure bilden sich aber bei der elektrolytischen Oxydation von Benzol auch noch verschiedene andere Abbauprodukte, namentlich Ameisensäure, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Zur Vereinfachung der Aufgabe, die wichtigsten von diesen oxydativen Spaltstücken des Benzols nach Art und Menge festzustellen, untersuchte ich zunächst die elektrolytische Oxydation von Chinon, dem ersten in größerer Menge faßbaren Oxydationsprodukt des Benzols.

Die vorliegende Untersuchung soll mithin die folgenden Fragen beantworten: Welche Reaktionsprodukte entstehen unter bestimmten Verhältnissen (Anwendung einer rotierenden Bleianode, geringer Stromdichte, bestimmten Konzentrationsverhältnissen usw.) bei der elektrolytischen Oxydation von Chinon, in welchen Mengen bilden sie sich, und wie ist ihre Bildung zu erklären?

Die Untersuchung führte zu ganz ähnlichen Ergebnissen, wie die schon früher veröffentlichte und zu demselben Zweck unternommene Oxydation von Chinon mit Silberperoxyd in statu nascendi: Hier wie dort fand eine Zertrümmerung des Moleküls statt, das als alicyclisches der Spaltung geringeren Widerstand entgegensetzt als ein aromatisches, und als Spaltstücke traten Maleinsäure, Ameisensäure, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd auf. Daneben gelang es aber bei der Oxydation auf elektrolytischem Wege die Bildung einer Säure nachzuweisen, deren analytische Daten auf Äthylenoxyd-dicarbonsäure stimmen, und ferner aus dem recht komplizierten Reaktionsgemisch Traubensäure zu isolieren.

Ehe ich die Versuche im einzelnen mitteile und dann in die Diskussion der Versuchsergebnisse eintrete, sei zunächst die Apparatur beschrieben.

A. Die Apparatur.

Die Einrichtung des elektrolytischen Apparates, wie sie für die Oxydation von Chinon benutzt wurde, dürfte sich für ähnliche Versuche auch sonst nützlich erweisen. Sie leistete mir z. B. auch bei der elektrochemischen Oxydation von Benzol, worüber ich später berichten werde, wertvolle Dienste. Es rechtfertigt sich daher, die Apparatur etwas eingehender zu beschreiben.

Die in Betracht kommenden Abmessungen der Apparatur wurden so gewählt, daß der Inhalt des Anodenraums bei verhältnismäßig großer wirksamer Anodenfläche möglichst klein war. Dadurch wurde es möglich, den Oxydationsprozeß mit relativ geringen Elektrolytmengen bei sehr niedriger Stromdichte (0,02 Amp. pro qcm) und verhältnismäßig großer Stromkonzentration[1]) durchzuführen.

Außerdem mußte wegen der Schwerlöslichkeit des Chinons[2]) während der Elektrolyse ununterbrochen gerührt werden, damit die Lösung während der ganzen Dauer des Prozesses an Chinon gesättigt blieb. Es erschien zweckmäßig, dies durch eine rotierende Anode zu bewirken.

Endlich mußten Vorkehrungen getroffen werden, die entweichenden Anodengase aufzufangen, zu messen und zu analysieren.

Alle diese Bedingungen erfüllte in ausgezeichneter Weise der beistehend als Schnittzeichnung abgebildete Apparat (Fig. 1, s. S. 332).

Der Elektrolysierraum bestand aus einem 21,5 cm hohen Glastrog (*a*) mit einer Bodenfläche von 2,8 × 18,5 cm im Lichten. Ein 5 mm dickes Diaphragma aus porösem Ton (*b*) befand sich senkrecht in der Mittelachse des Troges parallel zur langen Bodenkante und trennte den Anoden- vom dem gleich großen Kathodenraum.

In den Anodenraum, der ca. 200 cm^3 Flüssigkeit faßte, führte durch die Mitte der großen Glaswand des Troges ein 1 cm dicker, runder Bleistab (*c*), mit dessen Kopf die kreisförmige Anode (*d*), eine ca. 2 mm dicke, in der Mitte verstärkte Bleischeibe von 17 cm Durchmesser, also mit 223 qcm einseitiger Oberfläche, verschraubt wurde; die Schraubengewinde waren direkt in das Blei des Stabes und der Scheibe eingeschnitten. Die Bleiwelle führte durch eine Stopfbuchse wasserdicht nach außen.

Die Einrichtung der Stopfbuchse erhellt aus der Abbildung (Fig. 1): *e* und *f* und *k* sind Korken, *g* und *h* Glasröhren, *i* mit geschmolzenem Vaselin eingeriebene und warm ausgepreßte Asbestschnur, *l* eine aufschraubbare Messingkappe.

[1]) Vgl. Jul. Tafel, Z. f. physik. Chem. 34, 201 (1900).

[2]) In 100 ccm wäßriger Flüssigkeit lösen sich ca. 0,6 g Chinon.

Zwischen der Asbestpackung und der Messingkappe war eine durchlochte Gummischeibe (von einer Bierflasche) gelagert.

Die Anode wurde mittels eines Seilrades (*m*) von 28 cm Durchmesser durch eine mit einem Elektromotor verbundene

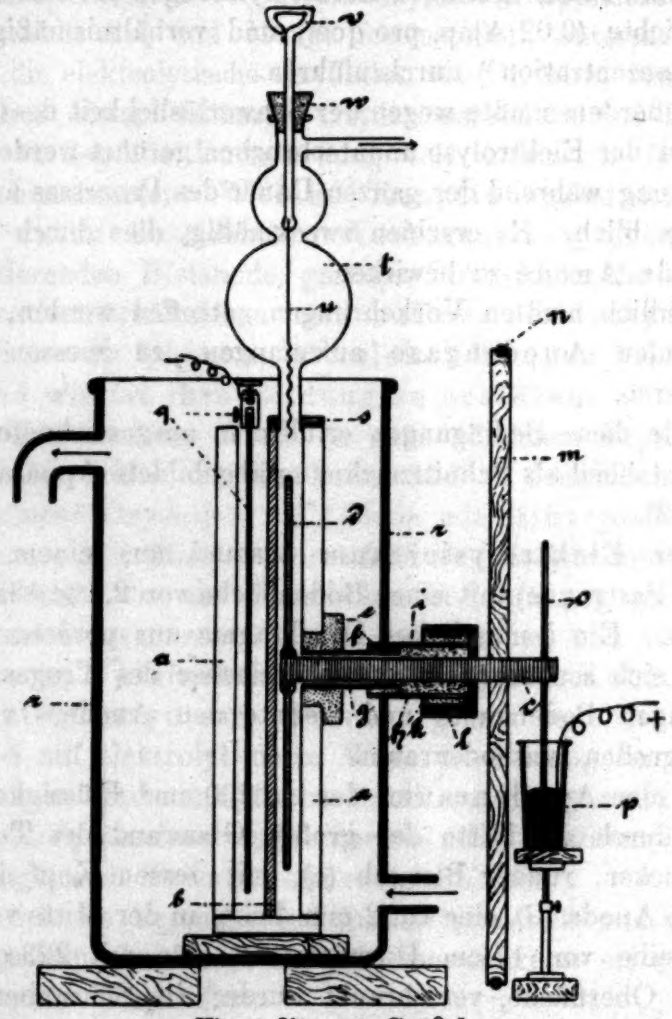


Fig. 1 [1/4 nat. Größe].

a Glaswände des Elektrolysiertrogs. *b* Tondiaphragma. *c* Bleiwelle, auf der die Bleianode *d*, das Seilrad *m* mit der Triebschnur *n* und das kupferne Stromzuleitungsrad *o* sitzt.

e, *f*, *k* Kork
g, *h* Glasröhren
i Asbestpackung
l Aufschraubbare Messingkappe
} Stopfbuchse der Anodenachse.

p Quecksilber. *q* Bleikathode. *r* Wände des Kühltrogs. *s* Bleideckel des Anodenraums. *t* Doppelkugelrohr. *u* Platindrahtrührer mit dem Glasgriff *v*. *w* Gummistopfen mit eingefetteter Bohrung.

Triebschnur (*n*) in Umdrehungen versetzt und machte etwa 100—120 Touren in der Minute. Am Ende der Bleiwelle war konzentrisch eine kleine kreisförmige Kupferscheibe (*o*) befestigt, die mit ihrer Peripherie in einen Quecksilbernapf (*p*) eintauchte; der Strom ging durch das mit dem + Pol verbundene Quecksilber in diesen Napf zur Bleiachse und zur Anode.

Als Kathode diente eine rechteckige Bleiplatte (*q*) von etwa 180 qcm eintauchender (einseitiger) Fläche.

Der Glastrog war in ein mit Wasserzu- und -ablauf versehenen Zinkkasten (*r*) in der Weise eingesetzt, daß die Anodenbleiachse samt einem Teil der Stopfbuchse und des Lagers wasserdicht nach außen führte. Auf diese Weise konnte der elektrolytische Apparat bequem dnrch fließendes Wasser gekühlt werden.

Der Anodenraum wurde durch eine Bleiplatte (*s*), in die ein Doppelkugelrohr (*t*) eingedichtet war, mittels Gyps und Wasserglaskitt gasdicht verschlossen. Um einer Verstopfung des Kugelrohrs durch emporschäumendes Chinon vorbeugen zu können, war ein Platindraht (*u*) in das Kugelrohr eingeführt; mittels eines Glasstabes (*v*), der luftdicht, aber leicht beweglich den Gummistopfen (*w*) des Kugelrohrs durchsetzte, konnte der Platindraht auf- und niederbewegt werden. So gelang es stets, die engen Öffnungen des Kugelrohrs für den Abzug der Gase freizuhalten, auch wenn das unvermeidliche Schäumen der Anodenflüssigkeit eintrat.

Als Elektrolyt diente im Kathodenraum 30prozent. Schwefelsäure ($d = 1{,}223$) als die bestleitende Schwefelsäurelösung, im Anodenraum 10prozent. Schwefelsäure, weil stärkere Säure auf Chinon ziemlich rasch unter Braunfärbung — anscheinend kondensierend[1]) — einwirkt, und weil sich die Säure im Anodenraum infolge der Ionenwanderung ohnehin im Laufe der Elektrolyse verstärkt.

Das Auffangen, Messen und Analysieren der entweichenden Anodengase geschah in folgender Weise (Fig. 2, s. S. 334).

Der seitliche Ansatzstutzen des Kugelrohrs stand über

[1]) C. Liebermann, Über das Verhalten von Benzo- und α-Naphtochinon gegen Schwefelsäure, Ber. 18, 966 (1885). — Selbst neutrale wäßrige Lösungen von Chinon färben sich beim Stehen rasch braun; vgl. Hantzsch u. Glover, Ber. 39, 4168 (1906).

einem Dreiweghahn (x) mit einem 1-Liter-Meßzylinder (y) in Verbindung. Als Sperrflüssigkeit in diesem diente eine hochkonzentrierte, Kohlendioxyd praktisch nicht absorbierende Calciumchloridlösung ($d = 1{,}385$). Die Ablesungen der aufgefangenen Gasvolumina erfolgten viertelstündlich. Allstündlich wurde der elektrische Strom unterbrochen und ein aliquoter Teil des in dem Meßzylinder aufgesammelten Gases mit Hilfe des Dreiweghahns in das mit 33 prozent. Kalilauge gefüllte Azotometer (z) übergeleitet, um den Gehalt des Gases an Kohlen-

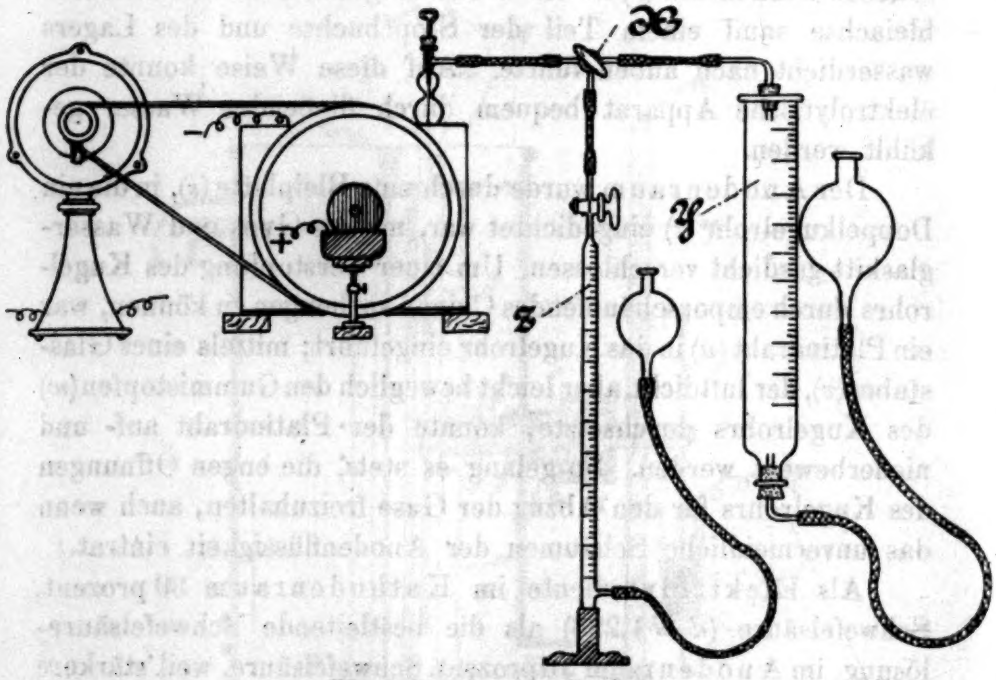


Fig. 2 [ca. $^1/_2$ nat. Größe].

x Dreiweghahn. y Meßzylinder von 1 Liter Inhalt. z Azotometer von 100 ccm Inhalt.

dioxyd zu bestimmen. Das dem Meßzylinder entnommene Gasvolumen minus dem im Azotometer unabsorbiert gebliebenen war die gesuchte Menge Kohlendioxyd, die dann auf das aufgefangene Gesamtvolumen des Gases umgerechnet wurde. Mittels Hempelscher Pipetten (mit alkalischer Pyrogallollösung und ammoniakalischer Kupferchlorürlösung) wurde sodann der Gehalt des Gases an Sauerstoff und an Kohlenoxyd festgestellt. Der etwa unabsorbiert bleibende geringe Gasrest war Luftstickstoff, der aus den anfangs lufterfüllten toten

Räumen oder gelegentlichen Undichtigkeiten der Apparatur stammte; er wurde zusammen mit dem in der Luft zugehörigen Volumen Sauerstoff von den Analysenresultaten in Abrechnung gebracht.

B. Versuche.[1])

Die Ergebnisse der einzelnen Versuche, d. h. Menge, aber auch Art der erhaltenen Reaktionsprodukte, weichen trotz analoger oder sogar gleicher äußerer Bedingungen nicht unerheblich voneinander ab. Aus der großen Reihe der durchgeführten Versuche sind im folgenden einige besonders typische näher beschrieben. Genaue Gasanalysen in der oben geschilderten Art wurden erst von Versuch IV ab ausgeführt.

Versuch I.

Im Anodenraum: 250 ccm 10 prozent. Schwefelsäure und darin suspendiert 15 g fein zerriebenes Chinon, das zum größten Teil ungelöst bleibt.

Wirksame Anodenfläche: Bleischeibe von ca. 223 qcm Oberfläche.

Stromstärke: 5 A. Stromdichte an der Anode also: 0,022 A. pro qcm.

Dauer der Elektrolyse: 10 Stunden (an einem Tage).

Badspannung: 3,4 V.

Kühlung: Mit Wasser und etwas Eis.

Temperatur (gemessen im Kathodenraum): 20°—24°.

Im Kathodenraum: 250 ccm 30 prozent. Schwefelsäure.

Wirksame Kathodenfläche: Bleiplatte von ca. 180 qcm Oberfläche.

Um bis zum Schluß des Versuchs eine an Chinon gesättigte Lösung zu elektrolysieren, wurde stets ein großer Überschuß von Chinon angewendet und die Elektrolyse so früh unterbrochen, daß noch am Schluß ungelöst gebliebenes, suspendiertes Chinon vorhanden war.

Das entweichende Gas wurde in diesem Versuch nicht aufgefangen.

---

[1]) Eine tabellarische Zusammenfassung der Versuchsergebnisse siehe am Schluß dieses Abschnitts.

1. Bestimmung des unverändert gebliebenen Chinons.

Der Anodensäure wurde zunächst durch Ausschütteln mit Benzol das unoxydiert gebliebene Chinon entzogen und dieses in der benzolischen Lösung durch Schütteln mit Zinkstaub und etwas verdünnter Schwefelsäure in Hydrochinon übergeführt. Sobald das Benzol farblos war, wurde es abgehoben, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Es hinterließ nur wenig Hydrochinon, das sich in Benzol nur schwer löst (ca. 0,3 g in einem Liter). Die Hauptmenge des Hydrochinons — nach dem Umkrystallisieren etwa 1,3 g — wurde aus der Zinklauge durch Ausäthern erhalten.

2. Die ätherlöslichen Reaktionsprodukte.

Die schwach gelbliche, vom Chinon befreite und filtrierte Anodensäure ätherte ich nun 10 mal im Scheidetrichter aus, destillierte die vereinigten ätherischen Auszüge nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat ab und schüttelte den Rückstand mit Wasser und überschüssigem Natriumbicarbonat.

Die rotgelbe Bicarbonatlösung ergab beim Ausäthern nur unerhebliche Mengen organischer Materie, so daß also im wesentlichen keine neutralen, sondern nur saure ätherlösliche Stoffe im Anodenraum entstanden sind.

Dann wurde die Bicarbonatlösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und fraktioniert ausgeäthert. Die ersten fünf Ausschüttelungen hinterließen beim Abdestillieren 1,42 g einer krystallisierten Säure. Durch ihre Eigenschaft, Bromwasser zu entfärben, kennzeichnete sie sich als ungesättigte Verbindung. Um zu einem analysenreinen Produkt zu gelangen, stellte ich mit Hilfe von Baryumcarbonat das schön krystallisierende Baryumsalz der Säure her. Die Elementaranalyse des zweimal aus Wasser umkrystallisierten Salzes, das zunächst 5 Stunden im Toluolbad getrocknet wurde, ergab, daß maleinsaures Baryum[1]) (mit einem Mol. Konstitutionswasser) vorlag.

0,2388 g Substanz gaben 0,1564 g CO_2 und 0,0286 g H_2O.

---

[1]) Büchner, Über Maleinsäure, Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung ihrer wichtigsten Salze, Ann. Chem. 49, 72 (1844).

Berechnet für $\begin{matrix}CH.COO\\|\\CH.COO\end{matrix}\!\!>\!Ba + H_2O$:		Gefunden:
C	17,81	17,86 %
H	1,50	1,34 „ .

Aus der Mutterlauge der Analysensubstanz gewonnenes exsiccatortrockenes Salz nahm beim Erhitzen im Toluolbad um etwa 5% ab; reines maleinsaures Barium ($+ 2H_2O$) enthält 6,3% bei 100° entweichendes Krystallwasser (1 Mol.). —

Weitere vier Ausschüttelungen der angesäuerten Bicarbonatlösung (siehe oben) mit Äther ergaben 0,55 g einer Säure, die nach den analytischen Befunden zunächst als Oxalessigsäure oder als Äthylenoxyd-dicarbonsäure, $C_4H_4O_5$, anzusprechen war.

Ihr Schmelzpunkt lag nach dem Umlösen aus Äther, Entfärben mit Tierkohle und Abpressen auf Ton bei 141,5° bis 145,5° (corr.). Außer durch diesen Schmelzpunkt unterschied sich die Substanz von Maleinsäure[1]) erstens durch die starke Schmelzpunktsdepression (um ca. 25°) beim Vermischen einer Probe mit reiner Maleinsäure und zweitens durch die Schwerlöslichkeit ihres Baryumsalzes in 50 prozent. Essigsäure.[2]) Wohl und Oesterlin[3]) gaben für Oxalessigsäure (Oxy-maleinsäure) den Smp. 144°—146° an, später Wohl und Claussner[4]) in Bestätigung einer Beobachtung Michaels[5]) 152°. Dieser Wert werde jedoch nur bei frisch dargestellter Säure und raschem Erhitzen erreicht; andernfalls liege er bedeutend niedriger.[4])

[1]) Reine Maleinsäure schmilzt bei 130°—130,5° (abgekürztes Thermometer); vergl. R. Kempf, Prakt. Studien über Vakuumsublimation, dies. Journ. [2] 78, 239 (1908). — Allerdings dürfte bei raschem Erhitzen, wobei eine Wasserabspaltung und damit eine merkliche Bildung des sehr niedrig schmelzenden Maleinsäureanhydrids und eine stärkere Umlagerung in Fumarsäure ausgeschlossen ist, der Schmelzpunkt höher gefunden werden; vgl. Ber. 39, 3725 (1906).

[2]) Maleinsaures Baryum löst sich spielend leicht schon in verdünnter Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur, schwer nur in absolutem Eisessig.

[3]) Wohl u. Oesterlin, Überführung der Weinsäure in Oxalessigsäure durch Wasserabspaltung bei niederer Temperatur, Ber. 34, 1146 (1901).

[4]) Wohl u. Claussner, Messungen an der Oxymalein- und Oxyfumarsäure, Ber. 40, 2309 (1907).

[5]) Michael, Zur Isomerie- u. Tautomeriefrage, Ber. 39, 205 (1906).

Im Einklang damit fand Simon[1]), daß bereits bei 100° ein Schmelzen unter Zersetzung eintritt, wenn man nur lange genug (24 Stunden) erhitzt. Mithin würde der von mir gefundene Schmelzpunkt wenigstens nicht gegen Oxy-maleinsäure sprechen.

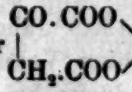
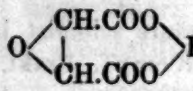
Von den zwei theoretisch möglichen Äthylenoxyd-dicarbonsäuren ist die Fumaryl-glycidsäure bereits bekannt; sie schmilzt nach Lossen[2]) bei 203°, so daß die gefundene Säure nicht mit ihr identisch sein kann. (Im übrigen siehe unten Abschnitt C).

Da die freie Säure durch Umkrystallisieren schwer ohne große Verluste analysenrein zu erhalten war, wurde sie in ihr schön krystallisierendes Baryumsalz übergeführt. Dieses schied sich in Gestalt glänzender weißer Nädelchen aus, als die Substanz mit essigsaurem Baryum in wäßriger, mit Essigsäure versetzter Lösung gefällt wurde. Noch einmal aus Wasser umkrystallisiert, nahm es exsiccatortrocken beim Erhitzen im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz um 11,97 % ab[3]), während sich für oxalessigsaures oder äthylenoxyd-dicarbonsaures Baryum ($C_4H_2O_5Ba + 2H_2O$) 11,88 % berechnet:

0,2681 g Substanz, exsiccatortrocken, nahmen im Toluolbad um 0,0321 g ab.

Die Elementaranalyse des entwässerten Salzes (im Platinschiffchen mit Kaliumbichromat gemischt) ergab ebenfalls auf oxalessigsaures oder äthylenoxyddicarbonsaures Baryum gut stimmende Werte.

0,1627 g Substanz gaben 0,1061 g CO_2 und 0,0120 g H_2O.

Ber. für  Ba oder  Ba:		Gef.:
C	17,95	17,78 %
H	0,75	0,83 „ .

Die Baryumbestimmung verlief durch ein Versehen nicht ganz einwandsfrei.

---

[1]) Simon, Über die Oxalessigsäure, Compt. rend. 137, 855; Chem. Centr. 1904, I, S. 85.

[2]) Lossen, Beiträge zur Kenntnis halogenierter aliphatischer Säuren, Ann. Chem. 348, 300 (1906).

[3]) Beim stärkeren Erhitzen im Luftbad scheint sich das Baryumsalz etwas zu zersetzen: 3 Stden. bei 164° und darauf 1 Std. bei 206° erhitzt, verlor es noch weitere 0,62 % an Gewicht, im ganzen also 12,50 %.

0,0650 g Substanz gaben 0,0559 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_4H_2O_5Ba$:	Gefunden:
Ba	51,38	50,61 %.

Aus den analytischen Daten geht hervor, daß Mesoweinsäure, an die als nächstes Oxydationsprodukt von Maleinsäure[1]) zunächst zu denken war, nicht vorlag.

Aus dem Baryumsalz durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Ausäthern die freie Säure zu gewinnen, gelang nicht. Der Äther hinterließ einen klebrigen, gelblichen Rückstand, der erst nach langem Stehen ein wenig krystallisierte.

3. Verarbeitung der mit Benzol und Äther extrahierten Anodensäure.

Die Anodenflüssigkeit enthielt noch organische Materie: eine Probe schwärzte sich stark beim Erhitzen und verbreitete dabei einen Geruch nach verbranntem Zucker.

Um festzustellen, ob noch eine ätherunlösliche organische Säure vorliege, bestimmte ich in 10 ccm der Anodenflüssigkeit zunächst titrimetrisch den Gesamtsäuregehalt, sodann gewichtsanalytisch den Gehalt an Schwefelsäure. Es ergab sich eine Differenz von 0,1 g Säure (als H_2SO_4 veranschlagt). Auf die Gesamtmenge der noch vorhandenen Anodenflüssigkeit[2]) berechnet, beträgt die Differenz 1,4 g H_2SO_4, was beispielsweise der Anwesenheit von 2,2 g Weinsäure oder 3,5 g Benzoesäure entsprechen würde.

Um zunächst die Hauptmenge Schwefelsäure aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, erhitzte ich die dunkelbraunrote Anodensäure mit 57,9 g fein aufgeschlämmtem Baryumcarbonat zuerst auf dem Wasserbade längere Zeit, dann über freier Flamme bis zum Kochen, saugte den graugefärbten Barytniederschlag auf der Nutsche ab, dampfte das noch etwas Schwefelsäure enthaltende Filtrat auf dem Wasserbade ein, wobei es sich dunkelbraun färbte, und ließ es im Vakuumexsiccator eindunsten. Hier schieden sich aus der fast schwarzen Flüssigkeit helle sägeförmig zer-

[1]) Kekulé und Anschütz, Über Tanatars Trioxymaleinsäure, Ber. 14, 713 (1881).

[2]) Es waren noch 143,7 ccm vorhanden; diese Menge enthielt nach der gravimetrischen Bestimmung 28,78 g H_2SO_4. Infolge der Ionenwanderung ist also die ursprünglich nur 10 prozent. Schwefelsäure ca. 20 prozent. geworden.

zackte Krystalle aus, die auf Ton gepreßt und aus Wasser unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert wurden. So erhielt ich 1,04 g glasklare, lange Prismen, die sich als Traubensäure erwiesen.

Im Kapillarröhrchen erhitzt, schmolz die Substanz unter starkem Schäumen bei 201°; mit reiner Traubensäure vermischt, trat keine Schmelzpunktsdepression ein. Mit Gypswasser ergab die wäßrige Lösung der Substanz einen aus feinen Prismen bestehenden Niederschlag, der sich in Salzsäure löste und auf Ammoniakzusatz wieder krystallinisch ausfiel, wie es für Traubensäure charakteristisch ist.

Die aus Wasser nochmals umkrystallisierte lufttrockene Substanz nahm beim Erhitzen im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz um 10,87% ab, während sich für Traubensäure $+ H_2O$ 10,72% berechnet.

0,9984 g Substanz nahmen um 0,1085 g ab.

0,2585 g entwässerte Subst. gaben 0,3011 g CO_2 und 0,0934 g H_2O.

Berechnet für $\begin{matrix}CHOH.COOH\\ |\\ CHOH.COOH\end{matrix}$:		Gefunden:
C	31,99	31,77 %
H	4,04	4,05 „ .

Daß sich aus Chinon durch oxydativen Abbau Traubensäure bilden kann, ist hiermit erwiesen. Einige Möglichkeiten, den merkwürdigen Vorgang zu erklären, werden weiter unten erörtert (Abschnitt C).

Nach dem Ergebnis der oben erwähnten Titrieranalyse kann man wohl annehmen, daß in diesem Versuch über 2 g Traubensäure entstanden waren.

Versuch II.

Der Versuch unterscheidet sich von dem vorigen im wesentlichen nur dadurch, daß auch das aus dem Anodenraum entweichende Gas gemessen und sein Kohlendioxydgehalt bestimmt wurde.

Im Anodenraum: 225 ccm 10 prozent. Schwefelsäure und 15 g Chinon, dem nach 5½ stündiger Elektrolyse noch 1,85 g zugefügt wurden. Anode, Stromstärke, Dauer der Elektrolyse, Beschickung des Kathodenraums und Kathode wie in Versuch I.

Klemmenspannung am Bad: 3,5 V.

Kühlung: mit fließendem Wasser. —

1. Bestimmung der Anodengase.

Es entwichen aus dem Anodenraum in der

1.	Stunde:	666	ccm	Gas	und	zwar	366	ccm	CO_2	= 54,9	%
2.	„	774	„	„	„	„	550	„	„	= 71,1	„
3.	„	775	„	„	„	„	600	„	„	= 77,4	„
4.	„	775	„	„	„	„	600	„	„	= 77,4	„
5.	„	818	„	„	„	„	641	„	„	= 78,4	„
6.	„	800	„	„	„	„	624	„	„	= 78,0	„
7.	„	857	„	„	„	„	677	„	„	= 79,0	„
8.	„	960	„	„	„	„	766	„	„	= 79,8	„
9.	„	1000	„	„	„	„	778	„	„	= 77,8	„
10.	„	1043	„	„	„	„	808	„	„	= 77,5	„
Im Ganzen:		8468	ccm	Gas	und	zwar	6410	ccm	CO_2	= 75,7	%.

Die Menge des entwickelten Anodengases stieg also andauernd im Verlaufe der Elektrolyse, während der Prozentgehalt des Gases an Kohlendioxyd in der 8. Stunde ein Maximum von fast 80% erreichte. Die auffallend geringe Menge Kohlendioxyd, die in der ersten Stunde entwich, erklärt sich daraus, daß sich die Anodenflüssigkeit zunächst an Kohlendioxyd sättigen mußte. — Sauerstoff und Kohlenoxyd wurden in diesem Versuch nicht bestimmt.

2. Untersuchung der Kathodensäure.

Die Kathodensäure enthielt nur geringe Mengen einer organischen Substanz. Es ließen sich durch Ausäthern 0,07 g Hydrochinon gewinnen, das wohl aus diffundiertem Chinon entstanden war.

4. Die ätherlöslichen Substanzen der Anodensäure.

Nachdem die Anodensäure wie in dem vorigen Versuch durch Ausschütteln mit Benzol von dem unverändert gebliebenen Chinon befreit war, wurde sie filtriert und in einem Ätherextraktionsapparat für Flüssigkeiten 20 Stunden lang ausgeäthert. Die rötlichgelbe ätherische Lösung hinterließ nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat und der Entfärbung mit Tierkohle beim Abdestillieren 6,3 g einer stark sauer riechenden krystallinischen Masse, die aus Wasser fraktioniert krystallisiert wurde.

1. Fraktion: 0,65 g. Diese Substanz schmolz zunächst bei 151° (korr.), nach nochmaliger Krystallisation aus Wasser

bei 141,5°—144,5° (korr.). Sodann mit absolutem Äther behandelt, ließ sich das Produkt in zwei verschiedene Säuren zerlegen, von denen die schwerer lösliche (nur 0,07 g) als Traubensäure, die leichter lösliche als die Oxalessigsäure oder Äthylenoxyd-dicarbonsäure des vorigen Versuchs anzusprechen war.

Auf Traubensäure deutete der Schmelzpunkt (gegen 196°) und die Art des Schmelzens (unter charakteristischem Schäumen), ferner Form und Art des krystallinischen Niederschlages, den die wäßrige Lösung mit Gipswasser ergab.

Die in Äther leichter lösliche Säure wurde mehrmals aus Äther und Wasser umgelöst, ohne daß es gelang, sie von einer anscheinend anhaftenden schmierigen und eigentümlich riechenden Beimengung ganz zu befreien. Es schien im Gegenteil das Umkrystallisieren eine Verschlechterung der wohl leicht zersetzlichen Substanz herbeizuführen.

In guter Übereinstimmung mit dem vorigen Versuch schmolz sie bei 141,5°—145,5° (korr.), schien allerdings schon ca. 10° niedriger zu erweichen. Die Elementaranalyse der bei 100°—120° getrockneten Substanz ergab dennoch ziemlich gut auf $C_4H_4O_5$ stimmende Werte.

0,1450 g Substanz gaben 0,1905 g CO_2 und 0,0394 g H_2O.

	Berechnet für $C_4H_4O_5$:	Gefunden:
C	36,35	35,83 %
H	3,06	3,05 „ .

2. Fraktion: 4,45 g. Da also die freie Säure kein günstiges Analysenmaterial lieferte, löste ich die zweite Fraktion in Wasser und versetzte die heiße Lösung mit 14 g krystallisiertem Baryumacetat und ziemlich viel 50prozent. Essigsäure. Beim Erkalten des Gemisches fielen 7,21 g schön krystallisiertes Baryumsalz aus.

Das Filtrat von diesem gab weder auf Zusatz von Ammoniak, noch von Barytwasser bis zur Neutralisation eine Fällung, so daß Maleinsäure, deren Baryumsalz hierbei hätte ausfallen müssen, in diesem Versuch nicht entstanden zu sein scheint oder wenigstens nicht in dieser Fraktion anwesend war.

Das Baryumsalz wurde zunächst aus Wasser umkrystallisiert. Einen einheitlichen Körper vorausgesetzt, betrug dessen Löslichkeit in der Hitze etwa 1:460, in der Kälte 1:573.

Im evakuierten Exsiccator trat allmählich Gewichtsabnahme ein, nach 20 Stunden um etwa 0,5 %. Das Salz ist ziemlich unlöslich in wäßriger Essigsäure (Unterschied zu maleinsaurem Baryum), leicht löslich dagegen in verdünnter Salzsäure; die wäßrige Lösung wird von Alkohol gefällt.

Der quantitativen Bestimmung des Krystallwassers, des Baryums und des Kohlenstoffs und Wasserstoffs unterworfen, lieferte das Salz fast durchweg Werte, die gut auf oxalessigsaures oder äthylenoxyddicarbonsaures Baryum stimmen.

A. Bestimmung des Krystallwassergehalts.

1. 3,8743 g des rohen Salzes nahmen, im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz (im ganzen 17 Stunden lang) erhitzt, um 0,4739 g ab = 12,23 % H_2O.[1])

2. 0,4781 g einmal umkrystallisiertes Salz nahm, bis zur Gewichtskonstanz erhitzt (Badtemperatur bis 187°), um 0,0588 g ab = 12,29 % H_2O.

3. 1,0864 g mehrmals umkrystallisiertes Salz nahm, bei 15 mm Druck auf 100° bis zur Gewichtskonstanz (im ganzen 59 Stunden lang) erhitzt, um 0,1418 g ab = 13,05 % H_2O.

Berechnet für $C_4H_2O_5Ba + 2H_2O$: 11,88 % H_2O.

B. Bestimmung des Baryumgehalts.

1. 0,9390 g im Vakuum entwässerte Substanz (dieselbe wie unter A, 3) gaben 0,8168 g $BaSO_4$ = 51,19 % Ba.

Berechnet für $C_4H_2O_5Ba$: 51,38 % Ba.

2. 0,1845 g zweimal umkrystallisierte und im Exsiccator getrocknete Substanz gaben 0,1408 g $BaSO_4$ = 44,91 % Ba.

Berechnet für $C_4H_2O_5Ba + 2H_2O$: 45,28 % Ba.

C. Elementaranalyse.

0,2086 g zweimal umkrystallisierte und im Exsiccator getrocknete Substanz (dieselbe wie unter A, 2) gaben 0,1205 g CO_2 und 0,0370 g H_2O.

Berechnet für $C_4H_2O_5Ba + 2H_2O$;		Gefunden:
C	15,81	15,75 %
H	2,00	1,99 „ .

Während also die analytischen Daten, wie es schon im vorhergehenden Versuch der Fall war, gut auf eine Säure der

[1]) Bei längerem und höherem Erhitzen scheint sich das Salz etwas zu zersetzen: nach weiterem 9stündigen Erhitzen bei 160°—205° hatte es bereits 12,9 % an Gewicht verloren, nach ca. 48stündigem Erhitzen 13,5 %. — Durch eine geringe Zersetzung erklärt sich auch wohl der zu hohe Wert der dritten Wasserbestimmung.

Formel $C_4H_4O_5$ stimmen, gelang es nicht, weder mit der wäßrigen Lösung des Baryumsalzes noch mit Lösungen der freien Säure die intensive Rotfärbung zu erzielen, die Oxalessigsäure (Oxymaleinsäure oder Oxyfumarsäure) mit Eisenchlorid ergeben (vgl. im übrigen den Abschnitt C).

Aus dem Baryumsalz die freie Säure zu isolieren, gelang nach vielen vergeblichen Bemühungen auf die folgende, sehr empfehlenswerte Weise.[1]) 1,07 g Baryumsalz wurden in 20 ccm absolutem Äther unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumsulfat suspendiert und dann etwas weniger als die berechnete Menge Schwefelsäure (0,34 g 95,6 prozent. Säure), die vorher vorsichtig unter Kühlen mit absolutem Äther verdünnt war, hinzugesetzt. Nach kurzem Schütteln hatte sich das ausgefallene Baryumsulfat abgesetzt, und der Äther reagierte völlig neutral. Der nun abfiltrierte und abdestillierte Äther — um eine Überhitzung zu vermeiden, wurde der letzte Rest der ätherischen Lösung im Vakuum-Exsiccator verdunsten gelassen — hinterließ die freie organische Säure in schönen spießigen Krystallen. Durch 15 maliges Ausäthern ließen sich aus dem Baryumsulfatrückstand weitere Mengen der Säure, im ganzen 0,24 g organischer Substanz gewinnen.

Diese Substanz gab keine Farbreaktion mit Eisenchlorid, auch nicht nach längerem Kochen mit Wasser, wodurch die teilweise Enolisierung einer etwa vorhandenen Ketosäure wohl hätte eintreten müssen. Das Produkt konnte mit absolutem Äther in einen schwer und einen leichter löslichen Teil zerlegt werden. Der erstere betrug etwa 0,05 g und erwies sich durch seinen Schmelzpunkt bei 204° (ebenso hoch wie der einer Mischprobe mit Kahlbaumscher Traubensäure) und seine Reaktion mit Gipslösung (Fällung äußerst feiner, kurzer Prismen oder Nädelchen) als Traubensäure.

Der in Äther leichter lösliche Teil der Substanz wäre als die freie Oxalessigsäure oder Äthylenoxyd-dicarbonsäure anzusprechen. Der Schmelzpunkt dieser Säure lag bei ca. 147° und nach dem Umkrystallisieren aus Aceton-Benzol bei 143°—144° (korr.: 144°—145°), nachdem das anscheinend vorhandene Krystallbenzol durch Erhitzen der im Dampf-

[1]) Vgl. W. Lossen, Ann. Chem. 348, 300 (1906).

schrank zunächst schmelzenden, dann wieder fest werdenden Substanz vertrieben worden war.

Die Säure gab auch jetzt keine Farbenreaktion mit Eisenchlorid. Mit essigsaurem Phenylhydrazin lieferte sie in wäßriger Lösung keine Fällung. Sie ist unlöslich in Benzol und Petroläther, löslich in Aceton, Alkohol und Äther.

4. Verarbeitung der mit Benzol und Äther extrahierten Anodensäure.

Die extrahierte Anodenflüssigkeit schwärzte sich stark beim Eindampfen. Eine Probe, auf dem Uhrglase bis zur beginnenden Verkohlung eingedampft, schied nadelförmige Krystalle (Traubensäure?) aus; Versuche, eine bestimmte Substanz zu fassen, führten diesmal zu keinem positiven Ergebnis.

Versuch III.

Außer einer etwas geringeren anodischen Stromdichte (4 A. bei gleicher Fläche)[1]) wandte ich in diesem Versuch auf die gleiche Menge Chinon eine kleinere Strommenge (26 Ampèrestunden) an, um eine größere Sicherheit zu haben, daß die Anodenflüssigkeit während der ganzen Dauer des Prozesses an Chinon gesättigt blieb.

Im Anodenraum: ca. 220 ccm 10 prozent. Schwefelsäure und 15 g Chinon.

Stromstärke: 4 A. Klemmenspannung am Bade: 3,4—3,5 V.

Stromdichte an der Anode: 0,018 A. pro qcm.

Dauer der Elektrolyse: 6½ Stunden.

Kühlung: mit eisgekühltem Wasser von durchschnittlich 11°.

Anode, Kathode, Beschickung des Kathodenraums wie in Versuch I.

Tourenzahl der Anode: etwa 100 pro Minute.

1. Bestimmung der Anodengase.

Die Gasentwicklung betrug (gemessen bei 15° und 768 mm Druck)

in der	1.	Halbstunde:	135 ccm
„ „	2.	„	164 „
„ „	3.	„	218 „
„ „	4.	„	220 „
„ „	5.	„	244 „

[1]) Diese Stromdichte wurde auch in allen folgenden Versuchen angewandt.

in der	6.	Halbstunde:	265 ccm
„ „	7.	„	260 „
„ „	8.	„	275 „
„ „	9.	„	278 „
„ „	10.	„	297 „
„ „	11.	„	321 „
„ „	12.	„	329 „
„ „	13.	„	320 „

In $6^1/_2$ Stunden Gesamtgas: 3326 ccm (bei 15° u. 763 mm).

Die entweichenden Gasmengen steigen also — von einigen Sprüngen abgesehen, die auf Stromschwankungen zurückzuführen sind (vgl. Abschnitt C) — beständig stark an. Sie betragen am Ende der Elektrolyse etwa das Doppelte wie am Anfang. (Wegen der Löslichkeit von Kohlendioxyd in verdünnter Schwefelsäure ist der erste Wert sicher zu niedrig.)

Der Gehalt des Gasgemisches an Kohlendioxyd, Sauerstoff und Kohlenoxyd wurde in diesem Versuch nicht bestimmt.

2. Die Bestimmung des unverändert gebliebenen Chinons.

Da sich Chinon, wie bereits erwähnt, beim Stehen mit Schwefelsäure färbt und verharzt — um so rascher, je stärker die Konzentration der Säure ist —, ist es zweckmäßig, die Anodenflüssigkeit unmittelbar nach beendeter Elektrolyse durch Ausschütteln mit Benzol vom Chinon zu befreien.

Nach der bereits (S. 336) beschriebenen Arbeitsweise erhielt ich 8,53 g Hydrochinon. Es sind mithin 6,63 g Chinon durch die elektrochemische Oxydation in andere Produkte übergeführt worden.

3. Die ätherlöslichen Reaktionsprodukte.

Die Anodensäure wurde zunächst filtriert, mit Tierkohle entfärbt und dann im Extraktionsapparat[1]) 42 Stunden lang ausgeäthert.

Die gelbrote ätherische Lösung wurde abdestilliert. Das Destillat reagierte sauer, und es zeigte sich, daß es Ameisensäure enthielt. Diese Säure geht also mit Ätherdämpfen über und kann so von nichtflüchtigen Säuren bei der niedrigen

[1]) Es bewährte sich hierbei eine Konstruktion, die der von van Rijn angegebenen ähnelt; vgl. Chemiker-Zeitung, **34**, S. 1365 (1910).

Temperatur des siedenden Äthers getrennt werden. Um die gesamte Ameisensäure überzutreiben, muß man allerdings den Destillationsrückstand oftmals mit frischem Äther übergießen und diesen stets vollständig überdestillieren; gerade die letzten übergehenden Äthertropfen, wohl weil etwas überhitzt, enthalten die Hauptmenge der Ameisensäure. Durch Schütteln des überdestillierten Äthers mit einer wäßrigen Aufschlämmung von Baryumcarbonat, Abheben des nun neutral reagierenden Äthers, Filtrieren der wäßrigen Schicht und Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbad erhielt ich die Ameisensäure in wägbarer Form als lösliches, schön krystallisierendes Baryumsalz. Dessen Menge betrug in diesem Versuch 0,17 g. Das Salz charakterisierte sich als Baryumformiat durch seine Reaktion mit Silberlösung, die reduziert wurde (Silberspiegel), und durch sein Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure, die beim gelinden Erwärmen unter Aufschäumen Kohlenoxyd aus der trockenen Substanz entwickelte.

Der Ätherrückstand betrug 2,84 g einer braunen, stark sauer riechenden, krystallinischen Masse. Diese wurde in wenig Wasser gelöst, mit Tierkohle unter Zusatz von etwas Schwefelsäure entfärbt und im Scheidetrichter 12 mal ausgeäthert. So erhielt ich 1,37 g einer hellgelben Substanz, die im wesentlichen aus Maleinsäure bestand. Mit Phosphorpentoxyd vermengt und im Vakuum-Sublimationsapparat[1]) bei 15 mm Druck auf 90°—100° erhitzt, lieferte sie ein reichliches Sublimat von Maleinsäureanhydrid in schönen Krystallen (Smp. 50°—52°); wurden diese in Wasser aufgenommen, so ergab die auf dem Wasserbad eingedampfte Lösung eine fast reine Maleinsäure in einer Ausbeute von 62% des Rohprodukts.[2])

Die 12 mal ausgeätherte Flüssigkeit enthielt noch eine in Äther schwerer lösliche organische Substanz. Diese schied sich in Krystallen aus, als die gelbliche Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Schwärzung eingedampft und dann in den Vakuumexsiccator gestellt wurde. Nach dem Aufstreichen der ausgeschiedenen Krystalle auf Ton und dem

[1]) Vgl. Ber. 39, 3722 (1906); dies. Journ. [2] 78, 207 (1908).
[2]) Vgl. dies. Journ. [2] 78, 239 (1908).

Umkrystallisieren aus Wasser betrug die Menge des neuen Körpers 0,39 g. Schmelzpunkt (gegen 200° unter charakteristischem starken Schäumen) und Reaktion mit Gipslösung (Fällung feiner, rhombisch abgeschnittener, oft sternförmig gruppierter Nädelchen)[1]) charakterisierten die rein weiße Substanz als Traubensäure.

4. Weiterverarbeitung der mit Benzol und Äther extrahierten Anodensäure.

Die Anodensäure enthielt noch organische Materie. Denn sie schwärzte sich beim Erhitzen sehr stark unter Verkohlungserscheinungen. Der Habitus der Krystalle, die sich beim vorsichtigen Einengen der Lösung ausschieden, sowie deren Verhalten beim Erhitzen (Schäumen und Verkohlen) deuteten auf die Anwesenheit weiterer Mengen der in Äther äußerst schwer löslichen Traubensäure hin. Diese in Form ihres schwer löslichen Baryumsalzes zu isolieren, gelang jedoch nicht.

Außer der Traubensäure muß aber noch eine andere, und zwar eine leicht zersetzliche organische Substanz in der Anodensäure anwesend sein. Dafür spricht u. a. der sehr auffällige (auch in allen übrigen Versuchen bemerkte) Umstand, daß sich die durch Tierkohle völlig wasserhell entfärbte und von der Hauptmenge Schwefelsäure mittels Bariumcarbonats befreite Flüssigkeit beim geringsten Erhitzen alsbald bräunt und schließlich tief schwarz färbt. Mit der Anwesenheit von Traubensäure ist dieses Verhalten der Anodensäure nicht zu erklären, da die äußerst stabile Traubensäure selbst durch kochende, ziemlich starke Schwefelsäure nicht merklich verändert wird.

Versuch IV.

In diesem Versuch (und in allen folgenden) wurde das entweichende Gasgemisch: Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Sauerstoff, wie oben im Abschnitt A beschrieben, allstündlich analysiert, ferner die Menge des unverändert gebliebenen Chinons und der gebildeten ätherlöslichen Säuren bestimmt.

---

[1]) Anschütz, Über Traubensäure aus Fumarsäure und die Calciumsalze der vier isomeren Weinsäuren, Ann. Chem. 226, 197 (1884).

Anode und Kathode wie im Versuch I, ebenso die Beschickung des Anoden- und Kathodenraums und die Stromstärke. Dauer der Elektrolyse: 6 Stunden.

Kühlung: dauernd mit Eiswasser von ca. 8°.

1. Bestimmung der Anodengase.

Die Gasentwicklung, sowie das Ergebnis der stündlichen Analysen erhellt aus folgender Tabelle. Die Gasvolumina sind darin sämtlich auf 0° und 760 mm Druck reduziert.

Stunde	Aufgefangen				O_2 im Bade verbraucht [1]	Stromausbeute [2]
	CO_2	CO	O_2	Gesamtgas		
1.	161 ccm	39 ccm	236 ccm	436 ccm	598,1 ccm	71,7 %
2.	272,4	42	240,1	554,5	594,0	71,2
3.	413	61	213	687	621,1	74,5
4.	524,7	71,5	200,3	796,5	633,8	76,0
5.	540	66	153	759	681,1	81,7
6.	522	60	128	710	706,1	84,7
Sa.:	2433,1 ccm = 4,78 g CO_2	339,5 ccm = 0,42 g CO	1170,4 ccm = 1,67 g O_2	3943 ccm	3834,2 ccm = 5,48 g O_2	

Wegen der Löslichkeit von Kohlendioxyd in verdünnter Schwefelsäure muß man die in der ersten Stunde entwickelte Menge des Gases weit höher annehmen, als in der Tabelle angegeben.

Die stündlichen Bestimmungen der prozentischen Zusammensetzung der Anodengase führten zu den folgenden Analysenresultaten, nach denen die Werte der obenstehenden Tabelle berechnet wurden.

Stunde	CO_2	O_2	CO
1.	36,90 %	54,16 %	8,94 %
2.	49,12	43,30	7,58
3.	60,10	31,00	8,90
4.	65,88	25,15	8,97
5.	71,15	20,11	8,74
6.	73,51	17,99	8,50

[1] Die angegebenen Werte wurden erhalten durch Subtraktion der aufgefangenen Sauerstoffvolumina von 834,1 (4 A. entwickeln pro Stunde 1,192 g O = 834,15 ccm).

[2] Der im Bade verbrauchte Sauerstoff in Prozenten des elektrolytisch entwickelten Sauerstoffs.

Diese Zahlen ergeben in graphischer Darstellung die beistehend abgebildeten Kurven (Fig. 3), aus denen ersichtlich ist, in welcher Weise sich der Prozentgehalt des Gasgemisches an Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd mit fortschreitender Dauer der Elektrolyse veränderte. Die Kohlendioxyd- und die Sauerstoffkurve sind fast vollkommene Spiegelbilder, während die Kohlenoxydkurve der Abszissenachse nahezu parallel verläuft.

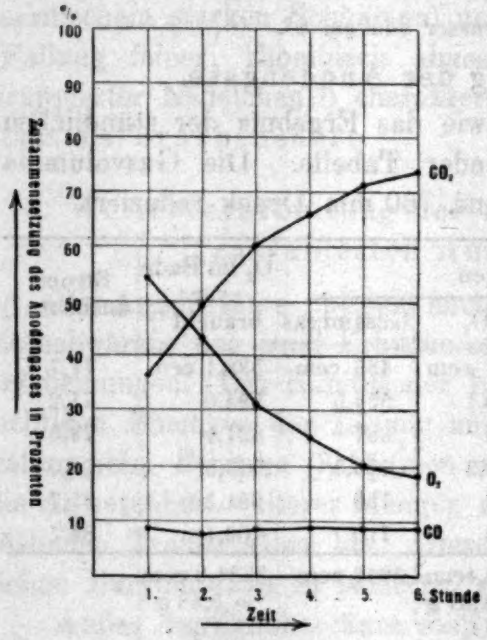


Fig. 3.

Die Diskussion der gasanalytischen Versuchsergebnisse siehe im übrigen weiter unten (Abschnitt C).

Eine Übersicht über die angewandten Bedingungen und die erhaltenen Resultate der einzelnen Versuche findet sich in einer Tabelle am Schluß dieses Abschnittes.

2. Bestimmung des unverändert gebliebenen Chinons.

Durch Ausschütteln der Anodensäure mit Benzol usw (vgl. S. 336) wurden an Hydrochinon erhalten:

0,57 g aus dem Benzol beim Abdestillieren,
9,78 g aus der Zinklauge durch Ausäthern.

Im ganzen: 10,35 g Hydrochinon, entsprechend 10,16 g Chinon, so daß von diesem 4,84 g fortoxydiert worden sind.

3. Die ätherlöslichen Reaktionsprodukte.

Die Anodensäure wurde filtriert, mit Tierkohle entfärbt und 16 mal im Scheidetrichter, jedesmal mit viel Äther, extrahiert. Die ätherischen Auszüge hinterließen ein gelbliches Öl, das bald krystallinisch erstarrte. Nach dem Trocknen im Exsiccator betrug die Menge der hellbraunen, eigentümlich sauer riechenden Substanz 1 g.

Mit Phosphorpentoxyd gemischt und im Vakuum-Subli-

mationsapparat an der Wasserstrahlpumpe bei 80°—110° sublimiert, ergab der Körper Maleinsäureanhydrid in einer Ausbeute von 66% der Theorie (0,9 g der Rohsäure lieferten 0,5 g Anhydrid). Mithin besteht die ausgeätherte Substanz zu mindestens $^2/_3$ ihres Gewichts aus Maleinsäure.

Die ätherischen Destillate von der Maleinsäure, nach der oben (S. 347) beschriebenen Art auf Ameisensäure verarbeitet, ergaben 0,23 g Baryumformiat.

Versuch V.

Dieser Versuch verlief dem vorigen analog. Er unterscheidet sich in den äußeren Versuchsbedingungen von den vorher beschriebenen Versuchen III und IV nur dadurch, daß etwas mehr 10prozent. Schwefelsäure, nämlich 250 ccm, angewendet wurde, und daß die Dauer der Elektrolyse auf acht Stunden ausgedehnt wurde. Die zugeführte Strommenge (= 32 Ampèrestunden) entwickelte also 9,54 g Sauerstoff.

Die Kühlung geschah mit fließendem Wasser. Die Temperatur (im Kathodenraum gemessen) betrug ca. 15°.

1. Bestimmung der Anodengase.

Menge und Zusammensetzung des allstündlich gemessenen und analysierten Gasgemisches ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Alle Gasvolumina sind auf 0° und 760 mm Druck reduziert.

Stunde	Aufgefangen				O_2 im Bade verbraucht	Stromausbeute [1]
	CO_2 ccm	CO ccm	O_2 ccm	Gesamtgas ccm	ccm	%
1.	232,3	57,0	284,0	573,3	550,1	66,0
2	485,2	70,8	121,1	677,1	713,0	84,5
3.	496,3	65,4	91,8	653,5	742,8	89,0
4.	523,2	63,3	97,2	683,7	736,9	88,4
5.	511,6	61,5	95,5	668,6	738,6	88,6
6.	560,5	69,9	96,6	727,0	737,5	88,4
7.	585,8	75,0	104,9	765,7	729,2	87,4
8.	599,8	77,4	124,4	801,6	709,7	85,1
Sa.:	3994,7 = 7,85 g CO_2	540,3 = 0,68 g CO	1015,5 = 1,45 g O_2	5550,5	5657,3 = 8,09 g O_2	—

[1]) Der im Anodenraum verbrauchte Sauerstoff in Prozenten des elektrolytisch entwickelten.

In ein Koordinatensystem eingetragen, ergeben die Werte dieser Tabelle die beistehend abgebildeten Kurven (Fig. 4).

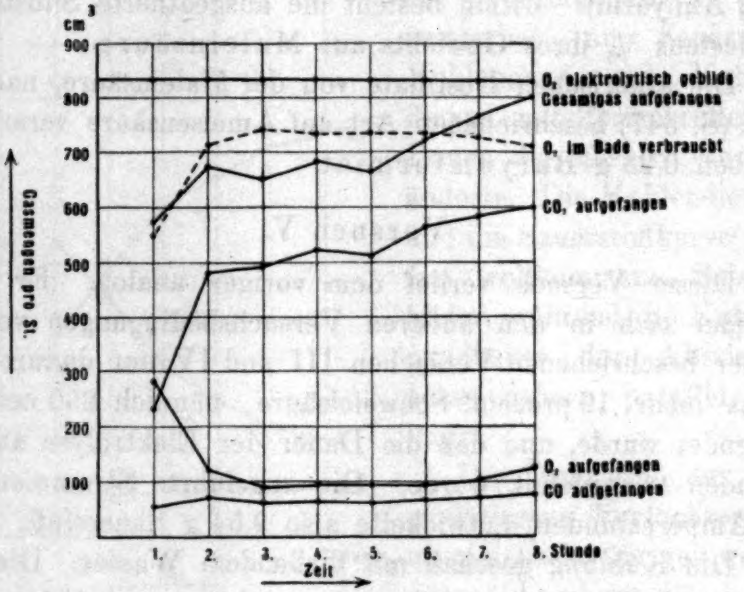


Fig. 4.

Die prozentische Zusammensetzung des Gasgemisches in den einzelnen Stunden ergibt sich aus der folgenden Tabelle und dem beistehend abgebildeten Diagramm (Fig. 5).

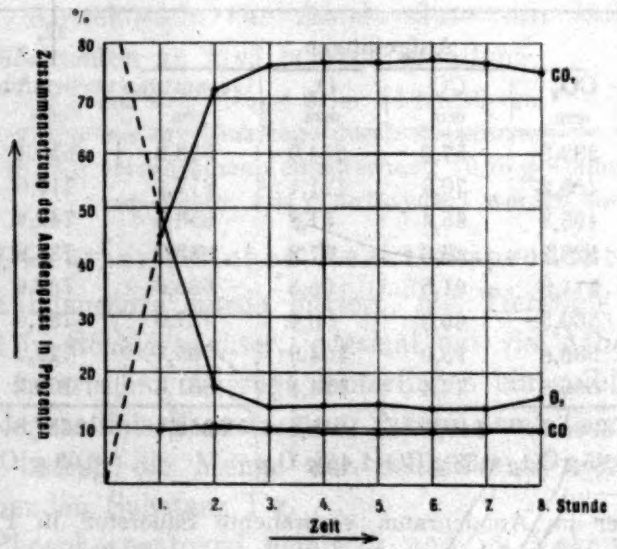


Fig. 5.

Stunde	CO_2 %	O_2 %	CO %
1.	40,52	49.54	9,94
2.	71,65	17,89	10,46
3.	75,95	14,05	10,00
4.	76,52	14,22	9,26
5.	76,52	14,28	9,20
6.	77,10	13,28	9,62
7.	76,50	13,71	9,79
8.	74,83	15,52	9,65

Sieht man von dem entwickelten Sauerstoff ab und berechnet das Verhältnis der aufgefangenen Mengen von Kohlendioxyd zu denen von Kohlenoxyd in den einzelnen Stunden, so ergeben sich die folgenden Prozentzahlen, die in der Fig. 6 graphisch dargestellt sind.

Stunde	CO_2 %	CO %
1.	80,20	19,70
2.	87,27	12,73
3.	88,36	11,64
4.	89,21	10,79
5.	89,27	10,73
6.	88,91	11,09
7.	88,65	11,35
8.	88,57	11,43

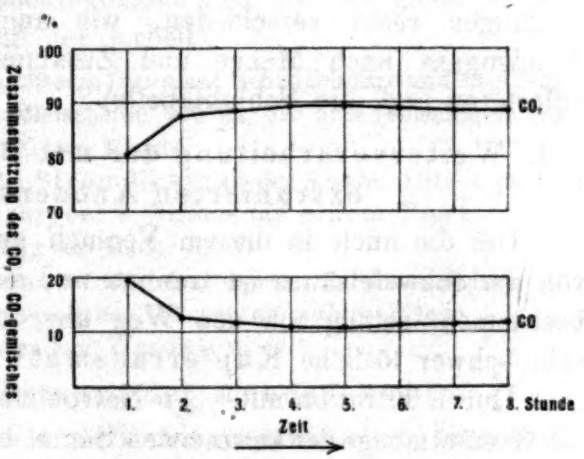


Fig. 6.

Es zeigt sich also, daß das Volumverhältnis von CO_2:CO während der ganzen Dauer der Elektrolyse ziemlich konstant etwa wie 8:1 ist, wenn man von den ersten zwei Stunden absieht. Der geringere Prozentgehalt des Gases an Kohlendioxyd zu Beginn der Elektrolyse erklärt sich aus der Löslichkeit des Kohlendioxyds in der wäßrigen Schwefelsäure.

Die Gesamtvolumina CO_2:CO verhalten sich wie 7,4:1.

2. Bestimmung des unverbrauchten Chinons.

Ich erhielt an Hydrochinon (vgl. S. 336):

0,50 g aus dem Benzol,
6,64 g aus der Zinklauge,
Im ganzen 7,14 g Hydrochinon, entsprechend 7,01 g Chinon.

Von diesem sind also 7,99 g fortoxydiert worden. — Eine nur unerhebliche Menge Hydrochinon konnte aus der Kathodensäure ausgeäthert werden.

3. Die ätherlöslichen Reaktionsprodukte.

Durch 20maliges Ausäthern der filtrierten und mit Tierkohle entfärbten Anodensäure im Scheidetrichter erhielt ich nach der schon beschriebenen Methode 0,33 g krystallisiertes Baryumformiat und 1,48 g Roh-Maleinsäure, letztere als eigentümlich sauer riechendes, rötlichbraunes Öl, das im Vakuumexsiccator nach einigem Stehen krystallinisch erstarrte. Weder durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser, noch durch fraktioniertes Ausäthern der wäßrigen Lösung ließ sich aus der Roh-Maleinsäure eine definierbare Beimengung isolieren. Aus noch ungeklärten Gründen sind also die Resultate der einzelnen Versuche trotz der Gleichheit der äußeren Bedingungen recht verschieden, wie auch die aufgefangenen Anodengase nach Menge und Zusammensetzung sehr stark differieren (vgl. die Schlußtabelle).

4. Weiterverarbeitung der mit Benzol und Äther extrahierten Anodensäure.

Um die auch in diesem Versuch gebildete Traubensäure von der Schwefelsäure zu trennen und möglichst quantitativ zu bestimmen, schlug ich den Weg über das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Kupferracemat[1]) ein.

Durch Titration mit $^1/_{10}$-n-Natronlauge stellte ich zunächst die Gesamtmenge der anwesenden Säure, berechnet auf Schwefelsäure, zu 28,7 g H_2SO_4 in den noch vorhandenen 189 ccm Anodenflüssigkeit fest und entfernte dann durch Zugabe von 51 g Baryumcarbonat, Erhitzen und Filtrieren die Hauptmenge Schwefelsäure.

Hierauf wurde die noch schwach schwefelsaure Lösung mit Tierkohle entfärbt, in der Hitze mit 5 g Kupfercarbonat versetzt und mit Natriumcarbonat neutralisiert. Die entstandene Fällung wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in Wasser suspendiert und heiß mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelkupfer dampfte ich auf dem Wasserbade

[1]) R. Fresenius, Über die Zusammensetzung und das Verhalten der traubensauren Salze, Ann. Chem. 41, 25 (1842).

bis zur beginnenden Krystallisation ein und behandelte es dann mit Ammoniak und Kupfersulfat. So erhielt ich 0,16 g hellgrüne Nadeln, die beim Zersetzen durch Schwefelwasserstoff in wäßriger Suspension 0,12 g schön krystallisierte, fast weiße Traubensäure ergaben. Diese wurde durch den Schmelzpunkt (bei ca. 195° unter Schäumen) und durch die Reaktion ihrer wäßrigen Lösung mit Gypswasser (Fällung nadelförmiger Krystalle; vgl. S. 340) identifiziert.

Das Filtrat obiger Fällung, die mit Kupfercarbonat unter Zusatz von Natriumcarbonat entstanden war, ergab, noch einmal mittels Kupfercarbonats auf die freie Säure verarbeitet, weitere 0,42 g rohe Traubensäure.

Versuch VI.

Dieser Versuch ist eine exaktere Wiederholung des vorigen; die äußeren Versuchsbedingungen sind fast die gleichen (siehe die Tabelle am Schluß der Arbeit).

Im Anodenraum: 230 ccm 10prozent. Schwefelsäure und 15 g Chinon.

Anode: rotierende Bleischeibe von ca. 223 qcm (einseitiger) Oberfläche; Tourenzahl: ca. 100 pro Minute.

Stromstärke: 4 A.; Stromdichte an der Anode: 0,018 A. pro qcm.

Dauer der Elektrolyse: 8 Stunden (an einem Tage).

Klemmenspannung am Bade: 3,5 V.

Im Kathodenraum: ca. 250 ccm 30 prozent. Schwefelsäure.

Kathode: Bleiplatte von ca. 180 qcm einseitiger Fläche.

Kühlung: mit fließendem Wasser von 16°.

1. Bestimmung der Anodengase.

Die in den einzelnen Stunden entwickelten Gasmengen und die Analysenresultate (Gasvolumina bei 0° und 760 mm Druck) sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Stunde	Aufgefangen				O_2 im Bade verbraucht	Stromausbeute
	CO_2 ccm	CO ccm	O_2 ccm	Gesamtgas ccm	ccm	%
1.	161,5	40,0	376,4	577,9	457,7	54,8
2.	359,1	54,6	233,7	647,4	600,4	72,0
3.	458,2	64,3	152,5	675,0	681,6	81,7
4.	486,5	65,5	105,9	657,9	728,2	87,3
5.	509,0	68,5	73,7	651,2	760,4	91,2
6.	551,8	69,4	71,9	693,1	762,2	91,4
7.	589,5	77,1	87,5	754,1	746,6	89,5
8.	600,9	80,5	109,8	791,2	724,3	86,8
Sa.:	3716,5 = 7,30 g CO_2	519,9 = 0,65 g CO	1211,4 = 1,73 g O_2	5447,8	5461,4 = 7,81 g O_2	—

Graphisch dargestellt, ergeben diese Werte die beistehend gezeichneten Kurven (Fig. 7).

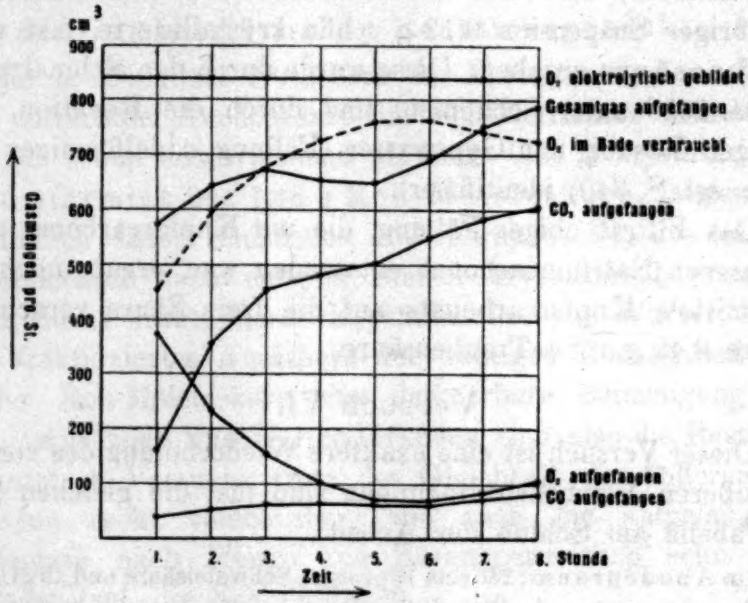


Fig. 7.

Auffällig ist die schon im Versuch V hervorgetretene Erscheinung, daß die im Anfang stark zunehmende Stromausbeute am Schlusse deutlich sinkt. Es folgt anscheinend daraus, daß im Verlauf der Elektrolyse ein leicht oxydabler Körper entsteht, dessen Konzentration zunächst stark zu-, dann langsam abnimmt.

Der Prozentgehalt des aufgefangenen Gasgemisches an Kohlendioxyd, Sauerstoff und Kohlenoxyd in den einzelnen Stunden ist aus der folgenden Tabelle (S. 357 o.) und dem Diagramm (Fig. 8) zu ersehen.

Das Verhältnis der stündlichen Kohlendioxyd- zu den Kohlenoxydmengen erhellt aus folgender Tabelle (S. 357) und dem Diagramm (Fig. 9).

Die aufgefangenen Gesamtmengen Kohlendioxyd und Kohlenoxyd verhalten sich wie 87,7 : 12,3 zueinander, d. h. auf ca. 7 Mol. CO_2 kommt 1 Mol. CO, wie im vorigen Versuch.

Es zeigt sich deutlich eine gewisse Proportionalität des Prozentgehaltes des Gases an Kohlendioxyd mit der Stromausbeute: Von der 1. bis zur 6. Stunde steigt der Kohlendioxydgehalt und die Stromausbeute, in der 7. und 8. Stunde sinken

Stde.	CO_2 %	O_2 %	CO %
1.	27,94	65,13	6,93
2.	55,47	36,10	8,43
3.	67,88	22,59	9,53
4.	73,94	16,10	9,96
5.	78,17	11,31	10,52
6.	79,61	10,38	10,01
7.	78,17	11,60	10,23
8.	75,95	13,88	10,17

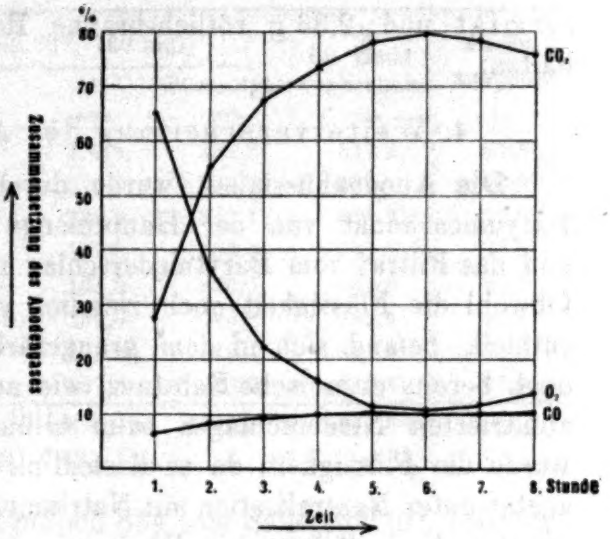


Fig. 8.

beide Werte. Daraus läßt sich ableiten, daß der nichtoxydable Körper, dessen Bildung die Stromausbeute erhöht, bei seinem Zerfall hauptsächlich Kohlendioxyd liefert.

Stde.	CO_2 %	CO %
1.	80,15	19,85
2.	86,80	13,20
3.	87,69	12,31
4.	88,13	11,87
5.	88,14	11,86
6.	88,83	11,17
7.	88,44	11,56
8.	88,19	11,81

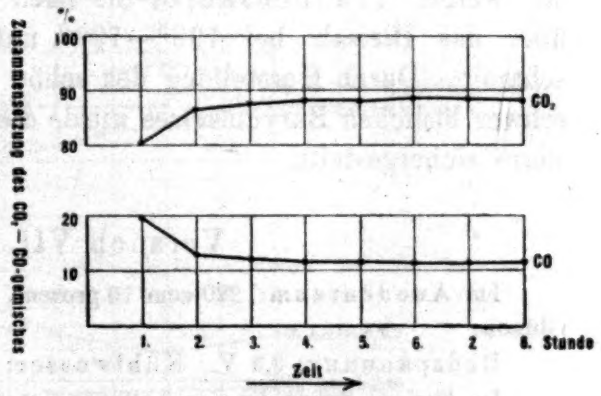


Fig. 9.

2. Bestimmung des unverändert gebliebenen Chinons.

Ich erhielt auf die beschriebene Weise (S. 336) 8,34 g Hydrochinon = 8,19 g Chinon. Von diesem sind mithin 6,81 g fortoxydiert worden.

Die Kathodensäure, eingedampft und ausgeäthert, ergab nur unwesentliche Mengen Hydrochinon.

3. Die ätherlöslichen Reaktionsprodukte.

Es wurden durch 20maliges Ausschütteln der filtrierten Anodensäure im Scheidetrichter mit Äther 0,28 g Baryum-

formiat und 2,36 g rötlich-braune Roh-Maleinsäure erhalten.

4. Weiterverarbeitung der Anodensäure.

Die Anodenflüssigkeit wurde durch Digerieren mit 51 g Baryumcarbonat von der Hauptmenge Schwefelsäure befreit und das Filtrat vom Barytniederschlag mit Tierkohle entfärbt. Obwohl die Flüssigkeit noch ziemlich viel freie Schwefelsäure enthielt, befand sich in dem graugefärbten Barytniederschlag doch bereits organische Substanz, wie aus der Schwärzung des abfiltrierten Niederschlages beim Glühen hervorging. Dann wurde die Flüssigkeit, da es diesmal nicht gelang, mit Kupferacetat unter Neutralisation mit Natriumcarbonat ein organisches Kupfersalz zu fällen, mit Bleiessig behandelt, um eventuell vorhandene Traubensäure über ihr Bleisalz zu isolieren.

Der abfiltrierte und gut ausgewaschene Bleiniederschlag ergab, mit Schwefelwasserstoff in heißer wäßriger Suspension zerlegt, 0,37 g zwar noch unreiner, aber krystallisierter und fast weißer Traubensäure, die nach nochmaliger Reinigung über das Bleisalz bei 198°—199° unter starkem Schäumen schmolz. Durch Herstellung des schön krystallisierenden, sehr schwer löslichen Baryumsalzes wurde die Substanz als Traubensäure sichergestellt.

Versuch VII.

Im Anodenraum: 220 ccm 10 prozent. Schwefelsäure und 16,71 g Chinon.

Badspannung: 3,3 V. Kühlwasser: ca. 15°.

Im übrigen waren die eingehaltenen Versuchsbedingungen dieselben, wie im Versuch VI.

1. Bestimmung der Anodengase.

In diesem Versuch ist die aufgefangene Menge Sauerstoff auffallend groß, die Stromausbeute also in demselben Maße gering (vgl. die analoge Tabelle des vorigen Versuchs, S. 355). Die Entwicklung von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd ist trotzdem ebenfalls verhältnismäßig groß; an festen organischen Säuren war mithin in diesem Versuch keine große Ausbeute zu erwarten.

Stunde	Aufgefangen (0°, 760 mm)				O_2 im Bade verbraucht	Strom-ausbeute
	CO_2 ccm	CO ccm	O_2 ccm	Gesamtgas ccm	ccm	%
1.	502,8	57,1	322,9	582,8	511,2	61,3
2.	417,3	70,3	276,7	764,3	557,4	66,8
3.	507,6	76,3	228,2	812,1	605,9	72,6
4.	530,9	78,0	187,0	795,9	647,1	77,6
5.	558,4	79,6	165,5	803,5	668,6	80,2
6.	561,8	82,0	152,0	795,8	682,1	81,8
7.	592,9	86,6	169,9	849,4	664,2	79,6
8.	598,1	87,3	187,8	873,2	646,3	77,5
Sa.:	3969,8 = 7,80 g CO_2	617,2 = 0,77 g CO	1690,0 = 2,42 g O_2	6570,0	4982,8 = 7,13 g O_2	—

4 Amp. erzeugen stündlich 834 ccm Sauerstoff (0°, 760 mm). In der 7. und 8. Stunde übersteigt das entwichene Gesamtgas dieses Volumen sogar. Das beistehende Diagramm (Fig. 10),

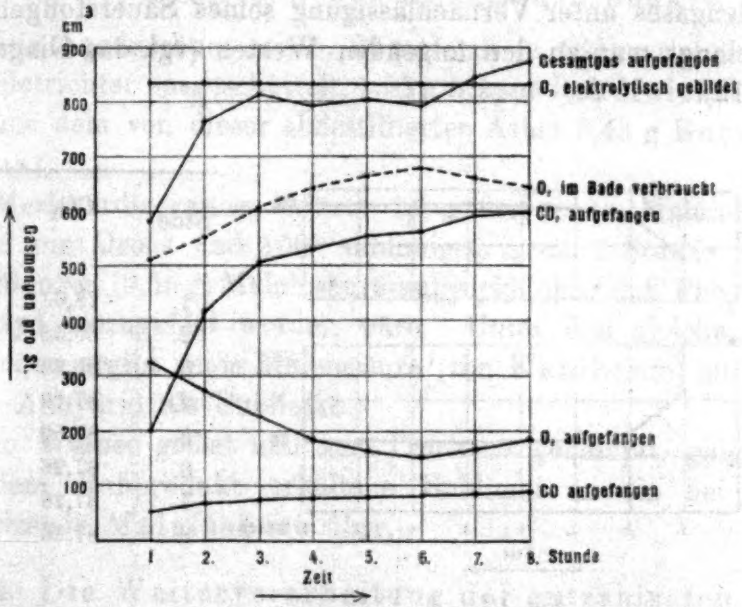


Fig. 10.

verglichen mit dem entsprechenden des vorigen Versuchs (Fig. 7), zeigt, wie verschieden die Versuchsergebnisse trotz nahezu gleicher Bedingungen ausfielen.

Die allstündlich festgestellte prozentuale Zusammensetzung des Anodengases ergibt sich aus der folgenden Tabelle und dem Diagramm (Fig. 11).

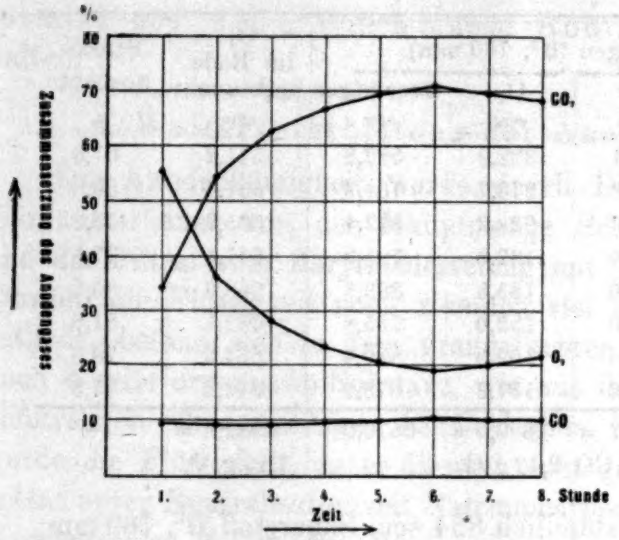


Fig. 11.

Stde.	CO_2 %	O_2 %	CO %
1.	34,8	55,4	9,8
2.	54,6	36,2	9,2
3.	62,5	28,1	9,4
4.	66,7	23,5	9,8
5.	69,5	20,6	9,9
6.	70,6	19,1	10,3
7.	69,8	20,0	10,2
8.	68,5	21,5	10,0

Berechnet man die prozentuale Zusammensetzung des Anodengases unter Vernachlässigung seines Sauerstoffgehaltes, so gelangt man zu den folgenden Werten (vgl. das Diagramm, Fig. 12).

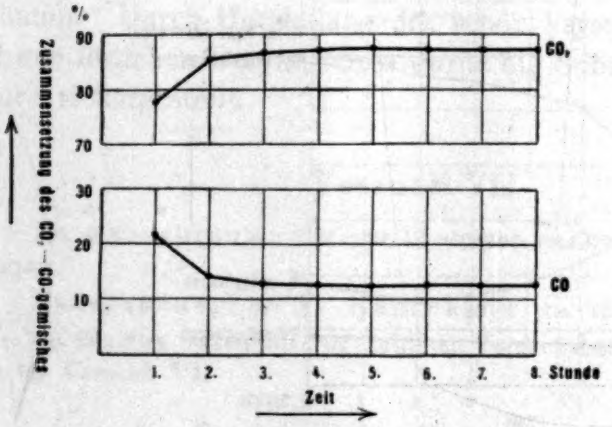


Fig. 12.

Stde.	CO_2 %	CO %
1.	78,03	21,97
2.	85,58	14,42
3.	86,93	13,07
4.	87,19	12,81
5.	87,52	12,48
6.	87,26	12,74
7.	87,26	12,74
8.	87,26	12,74

Die aufgefangenen Gesamtmengen $CO_2 : CO$ verhalten sich wie 6,4 : 1.

Wie im vorigen Versuch fällt der größte Prozentgehalt des Gases an Kohlendioxyd zeitlich nahe zusammen mit der größten Stromausbeute: die Maxima beider Werte liegen in der 5. bzw. 6. Stunde.

2. Bestimmung des unoxydiert gebliebenen Chinons.

Es wurden an Hydrochinon erhalten:

10,50 g aus der Zinklauge durch Ausäthern (vgl. S. 336),
0,41 g aus dem Benzol.

Im ganzen 10,91 g Hydrochinon, entsprechend 10,71 g Chinon.

Mithin sind nur 6,00 g Chinon oxydativ abgebaut worden.

Um festzustellen, ob neben Hydrochinon in dem Rohprodukt noch eine andere Substanz vorhanden ist, wurden 2 g des erhaltenen Roh-Hydrochinons bei 13 mm Druck und 160° im Vakuum-Sublimationsapparat sublimiert. Es sublimierten in $1^1/_2$ Stunden 1,93 g reines, bei 171,5° (corr.) schmelzendes Hydrochinon, z. T. in langen, glasklaren Nadeln;[1]) Ausbeute also 96,5%.

Außer Chinon wird mithin aus der Anodensäure keine andere Substanz mit Benzol extrahiert.

3. Die ätherlöslichen Reaktionsprodukte.

Die Anodensäure ergab, 20 mal mit je 180 ccm Äther im Scheidetrichter ausgeschüttelt, 1,55 g braune Roh-Maleinsäure und aus dem von dieser abdestillierten Äther 0,43 g Baryumformiat.

Merkwürdigerweise lieferte 1,4 g der rohen Maleinsäure, bei 15 mm Druck und 100° sublimiert, in ca. 1 Stunde reichliche Mengen (0,56 g) Maleinsäure-anhydrid, ohne daß Phosphorpentoxyd hinzugefügt worden wäre. Unter den gleichen Bedingungen ergibt reine Maleinsäure (von Kahlbaum) nur sehr wenig Anhydrid als Sublimat.

In Wasser gelöst und zur Trockene gedampft, ging das aus dem Rohprodukt erhaltene Sublimat in die bei 132° schmelzende Maleinsäure über.

4. Die Weiterverarbeitung der extrahierten Anodensäure.

Obwohl sich die Anodensäure beim Erhitzen unter Verbreitung eines Geruchs nach verbranntem Zucker stark schwärzte, gelang es in diesem Versuch nicht, eine bestimmte organische Substanz zu isolieren.

---

[1]) Vgl. dies. Journ. [2] 78, 235 (1908).

Die Trennung der Schwefelsäure von der wahrscheinlich wieder vorhandenen Traubensäure wurde durch Überführung der beiden Säuren in ihre Bleisalze versucht; traubensaures Blei löst sich glatt in 10 prozent. Salpetersäure, worin Bleisulfat fast unlöslich ist. Jedoch führte die hierauf gegründete Arbeitsweise zu keinem Ergebnis.

Versuch VIII.

Es wurde in diesem Versuch weit mehr Chinon als bisher angewendet, damit sicher bis zum Schluß der Elektrolyse eine an Chinon gesättigte Lösung vorhanden sei. Das Sinken der Stromausbeute in den letzten Stunden der bisherigen Versuche (Versuch V, VI und VII) schien darauf hinzudeuten, daß die Anodensäure gegen Ende der Versuche an Chinon etwas verarmte. Denn es setzte sich stets eine große Menge des leichten, oben schwimmenden Chinons über der Flüssigkeit in den Ecken der Anodenzelle fest und entzog sich somit der Berührung mit der Lösung.

Im Anodenraum: 25 g Chinon und 210 ccm 10 prozent. Schwefelsäure.

Anode: rotierende Bleischeibe, wie bisher; ca. 120 Touren pro Minute. Vor der Elektrolyse wurde sie, um eine Auflockerung ihrer Oberfläche zu erzielen, in 10prozent. Schwefelsäure als Elektrolyten vier Stunden lang abwechselnd oxydiert und wieder reduziert.

Stromstärke: 4 A. Zugeführte Strommenge: 32 Ampèrestunden.

Stromdichte an der Anode: 0,02 A. pro qcm.

Im Kathodenraum: ca. 250 ccm 30 prozent. Schwefelsäure.

Kühlung: mit fließendem Wasser von ca. 15°.

Nach Beschickung der Anodenzelle mit dem Chinon wurde zunächst $^1/_2$ Stunde lang ohne Strom mittels der Anode gerührt, damit die Anodenflüssigkeit sich erst mit Chinon sättigte.

1. Die Bestimmung der Anodengase.

Die erhaltenen Resultate veranschaulicht die folgende Tabelle und das Diagramm (Fig. 13).

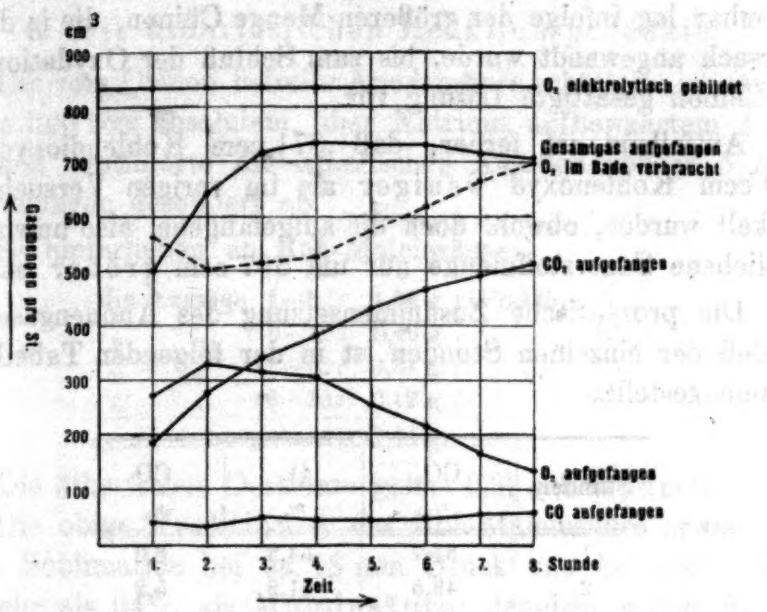


Fig. 13.

Stunde	Aufgefangen (0°, 760 mm)				O_2 im Bade verbraucht	Stromausbeute
	CO_2 ccm	CO ccm	O_2 ccm	Gesamtgas ccm	ccm	%
1.	188,5	40,0	271,4	499,9	562,7	67,5
2.	279,5	33,4	329,6	642,5	504,5	60,5
3.	343,9	50,5	317,5	711,9	516,6	61,9
4.	383,7	44,9	306,5	735,1	527,6	63,3
5.	430,8	45,3	255,3	731,4	578,8	69,4
6.	465,9	49,7	215,8	731,4	618,3	74,1
7.	491,8	55,0	167,0	713,8	667,1	80,0
8.	514,3	58,6	133,5	706,4	700,6	84,0
Sa.:	3098,4 = 6,01 g CO_2	377,4 = 0,47 g CO	1996,6 = 2,86 g O_2	5472,4	4676,2 = 6,69 g O_2	—

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist die Menge des frei entwichenen Sauerstoffs in diesem Versuch ganz besonders groß und die Stromausbeute dementsprechend gering. Der Umstand, daß die Anode vor der Elektrolyse öfters abwechselnd oxydiert und reduziert wurde, hat also anscheinend nicht günstig auf ihre Wirksamkeit eingewirkt.

Dagegen steigt die Stromausbeute im Verlauf der Elektrolyse (von dem aus der Reihe fallenden Wert der ersten Stunde abgesehen) beständig stark an. Ein Sinken der Stromausbeute in den letzten Stunden macht sich diesmal nicht bemerkbar.

Offenbar lag infolge der größeren Menge Chinon, die in diesem Versuch angewandt wurde, bis zum Schluß der Oxydation eine an Chinon gesättigte Lösung vor.

Auffallend ist ferner, daß 871 ccm Kohlendioxyd und 240 ccm Kohlenoxyd weniger als im vorigen Versuch entwickelt wurden, obwohl doch die aufgefangene, also unwirksam gebliebene Sauerstoffmenge nur um 307 ccm größer ist.

Die prozentische Zusammensetzung des Anodengases am Schluß der einzelnen Stunden ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Stunden	CO_2 %	O_2 %	CO %
1.	37,7	54,3	8,0
2.	43,5	51,3	5,2
3.	48,3	44,6	7,1
4.	52,2	41,7	6,1
5.	58,9	34,9	6.2
6.	63,7	29,5	6,8
7.	68,9	23,4	7,7
8.	72,8	18,9	8,3

Für die einzelnen Stunden berechnen sich die folgenden Werte für das Verhältnis $CO_2 : CO$:

Stunden	CO_2 %	CO %
1.	82,49	17,52
2.	89,32	10,68
3.	87,20	12,80
4.	89,52	10,48
5.	90,49	9,51
6.	90,36	9,64
7.	89,94	10,06
8.	89,77	10,23

Das aufgefangene Gesamtvolumen von Kohlendioxyd verhält sich zu dem von Kohlenoxyd wie 8,2:1.

2. Bestimmung des unverändert gebliebenen Chinons.

In Form von Hydrochinon (vgl. S. 336) wurden 17,80 g Chinon zurückgewonnen, so daß 7,20 g fortoxydiert worden sind.

3. Die ätherlöslichen Reaktionsprodukte.

Die vom Chinon befreite Anodensäure schüttelte ich 20 mal mit je 500 ccm absolutem, über Natrium aufbewahrtem Äther aus und destillierte die ätherischen Auszüge von je 5 Ausschüttelungen gesondert ab.

Es hinterließen an Roh-Maleinsäure:

die Auszüge	1—5 :	1,62 g („Fraktion	A“)
„ „	6—10 :	0,46 g („	B)
„ „	11—15 :	0,24 g („	C)
„ „	16—20 :	0,12 g („	D)
	Im ganzen :	2,44 g.	

Die ätherischen Destillate gaben 0,33 g Baryumformiat.

Die obige Fraktion A der Roh-Maleinsäure erwies sich durch Sublimation bei ca. 18 mm Druck und bei 100°—105° zu mehr als 64% als Maleinsäure; daneben waren Spuren Traubensäure nachweisbar.

Die Fraktionen B, C und D enthielten ebenfalls größere Mengen Maleinsäure und geringe Mengen Traubensäure, ihr wesentlicher Bestandteil schien aber eine andere ölige oder leicht zersetzliche Säure zu sein.

4. Weiterverarbeitung der ausgeschüttelten Anodensäure.

Da sich die Anodensäure auch nach den zahlreichen Ausschüttelungen mit viel absolutem Äther (vgl. oben) beim Erhitzen einer Probe stark schwärzte, wurde sie im Ätherextraktionsapparat 72 Stunden lang automatisch extrahiert.

So erhielt ich 0,4 g einer schön krystallisierten Substanz, die nach dem Abpressen auf Ton und dem Umkrystallisieren aus Wasser unter Verwendung von Tierkohle bei 198° unter Schäumen schmolz. Hierdurch, sowie durch ihre Krystallform und die krystallisierte Fällung, die ihre Lösung mit Gipswasser gab, charakterisierte sich die Substanz als Traubensäure.

Wie in den früheren Versuchen schwärzte sich die Anodensäure auch jetzt noch stark beim Erhitzen, aber es gelang nicht, eine weitere organische Substanz zu fassen, weder durch fortgesetztes Extrahieren mit Äther noch durch Behandeln mit Baryumcarbonat und Bleiacetat (vgl. S. 339 u. 358).

Versuch IX.

Dieser Versuch war, von kleinen Änderungen abgesehen, eine Wiederholung des vorigen. Trotzdem waren die Versuchsergebnisse teilweise ganz verschieden; z. B. entwickelte sich auffallend wenig Sauerstoff. Vielleicht ist diese Verschiedenheit der Versuchsresultate auf zufällige Unterschiede in der äußeren Beschaffenheit der Anodenoberfläche zurückzuführen.

Im Anodenraum: 25,0 g Chinon und 200 ccm 10 proz. Schwefelsäure. Stromstärke: 4 A. Dauer der Elektrolyse: 7 Stunden 8 Min. Kühlung: mit fließendem Wasser von 13°—14°.

Im übrigen waren die Versuchsbedingungen dieselben wie in Versuch VIII (vgl. S. 362).

1. Bestimmung der Anodengase.

Über Art und Menge des entwickelten Gasgemisches gibt die folgende Tabelle Aufschluß (Gasvolumen bei 0° und 760 mm).

Stunde	Aufgefangen				O_2 im Bade verbraucht	Stromausbeute
	CO_2 ccm	CO ccm	O_2 ccm	Gesamtgas ccm	ccm	%
1.	192,4	56,6	217,1	466,1	617,0	74,0
2.	354,2	51,4	87,2	492,8	746,9	89,5
3.	457,5	58,6	92,7	608,8	741,4	88,9
4.	453,5	57,5	57,9	568,9	776,2	93,1
5.	510,7	64,1	63,5	638,3	770,6	92,4
6.	560,6	67,6	67,2	695,4	766,9	91,9
7.	552,2	69,8	57,2	679,2	776,9	93,1
+ 8 Min.	72,7	9,2	7,5	89,4	103,7	93,2
Sa.:	3153,8 = 6,20 g CO_2	434,8 = 0,54 g CO	650,3 = 0,93 g O_2	4238,9	5299,6 = 7,58 g O_2	—

Besonders auffallend ist die günstige Stromausbeute dieses Versuches; die stündlich aufgefangene Sauerstoffmenge ist weit geringer als in den Versuchen IV, V, VI, VII und VIII. Zeichnet man die Werte der obigen Tabelle in ein Diagramm ein (Fig. 14), so liegt die (punktiert ausgezeichnete) Kurve des im Bade verbrauchten Sauerstoffs ganz über der des aufgefangenen Gesamtgases.

In Versuch VII (Fig. 10) liegt umgekehrt die Gesamtgaskurve ganz über der Sauerstoffkurve, und in den Versuchen V, VI und VIII schneiden sich die Kurven ein- oder zweimal (Fig. 4, 6 und 13).

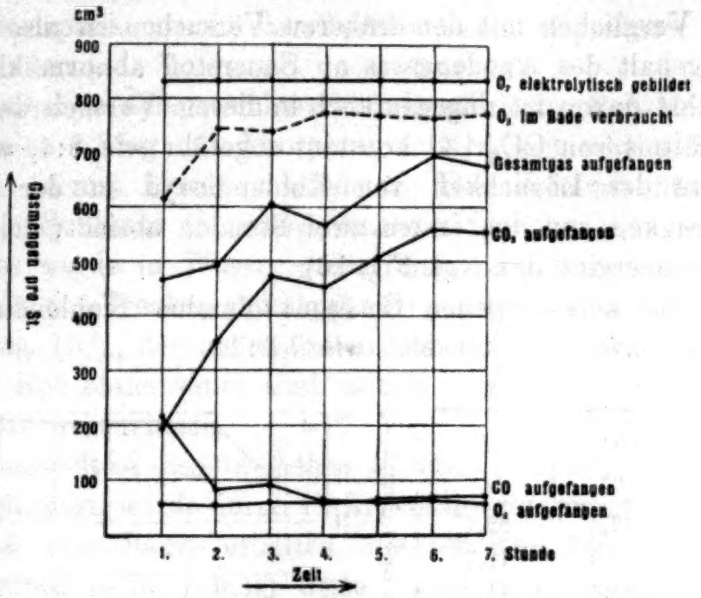


Fig. 14.

Die zufällige Beschaffenheit der Anode oder irgend ein anderer schwer kontrollierbarer Versuchsfaktor war also in diesem Versuche besonders günstig für die Erzeugung nichtflüchtiger organischer Substanzen, ungünstig für die Erzeugung von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd.

Prozentisch setzte sich das entwichene Gasgemenge in den einzelnen Stunden folgendermaßen zusammen (vgl. Fig. 15).

Stde.	CO_2 %	O_2 %	CO %
1.	41,28	46,57	12,15
2.	71,87	17,70	10,43
3.	75,15	15,23	9,62
4.	79,71	10,19	10,10
5.	80,00	9,96	10,04
6.	80,61	9,66	9,73
7.	81,30	8,42	10,28
8.	—	—	—

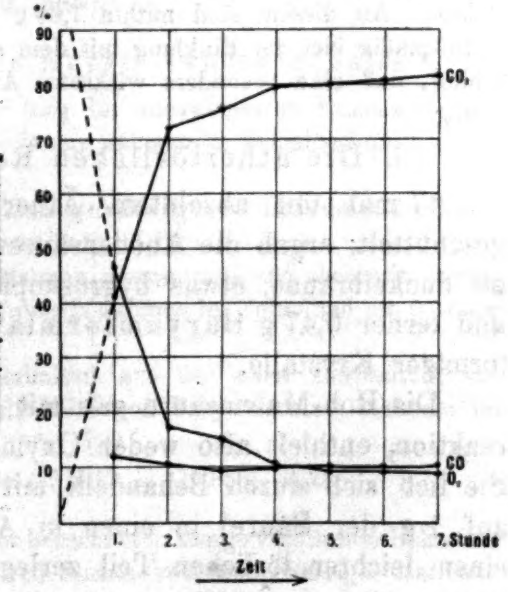


Fig. 15.

Verglichen mit den früheren Versuchen ist also der Prozentgehalt des Anodengases an Sauerstoff abnorm klein. Unberührt davon ist dagegen auch in diesem Versuch das Volumverhältnis von CO_2:CO konstant ungefähr wie 8:1, wenn man wegen der Löslichkeit von Kohlendioxyd in der wäßrigen Flüssigkeit von den ersten zwei Stunden absieht; die folgende Tabelle ergibt das (vgl. Fig. 16).

Die aufgefangenen Gesamtvolumina Kohlendioxyd und Kohlenoxyd verhalten sich wie 7,3:1.

Stde.	CO_2 %	CO %
1.	77,3	22,7
2.	87,3	12,7
3.	88,6	11,4
4.	88,7	11,3
5.	88,8	11,2
6.	89,2	10,8
7.	88,8	11,2
8.	—	—

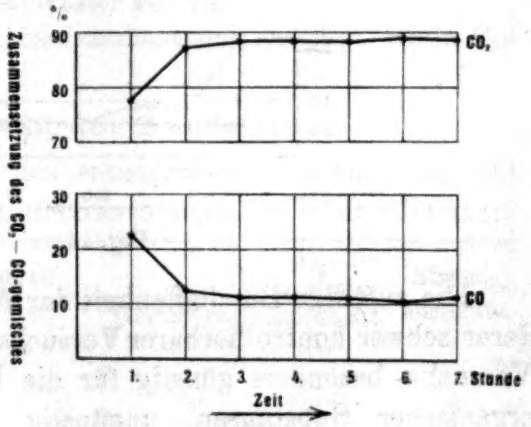


Fig. 16.

2. Bestimmung des unverändert gebliebenen Chinons.

An Hydrochinon wurden 17.72 g erhalten, entsprechend 17,40 g Chinon. An diesem sind mithin 7,60 g fortoxydiert worden, also verhältnismäßig viel, im Einklang mit dem aus den Gasanalysen gezogenen Schluß, daß eine besonders wirksame Anodenfläche in diesem Versuch vorlag.

3. Die ätherlöslichen Reaktionsprodukte.

17 mal mit absolutem Äther im Scheidetrichter ausgeschüttelt, ergab die Anodensäure 4,17 g Roh-Maleinsäure als dunkelbraune, etwas hygroskopische, krystallinische Masse und ferner 0,47 g Baryumformiat in Form gelblicher, nadelförmiger Krystalle.

Die Roh-Maleinsäure gab mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion, enthielt also weder Oxymalein- noch Oxyfumarsäure. Sie ließ sich durch Behandeln mit absolutem Äther (15 ccm auf 1 g der Säure) in einen in Äther schwer löslichen und einen leichter löslichen Teil zerlegen. Der in Äther schwer lösliche Teil, etwa 0,2 g = 5% des Ganzen, erwies sich durch

den Schmelzpunkt und die Reaktion mit Gipswasser als Traubensäure.

Von dem in Äther leichter löslichen Teil der Roh-Maleinsäure wurden 0,88 g mit Phosphorpentoxyd gemischt und bei 100° und 14 mm Druck sublimiert. Das zunächst flüssige, wasserhelle Sublimat (Maleinsäureanhydrid) erstarrte in langen Nadeln; es wurde in Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. So wurden 0,13 g Maleinsäure = ca. 15 % der angewandten Substanz erhalten. In der gesamten Roh-Maleinsäure sind mithin nur etwa 0,6 g reine Maleinsäure anzunehmen.

Aus dem Rest des in Äther leichter löslichen Teils der Roh-Maleinsäure wurde durch Umkrystallisieren aus Äther und Petroläther eine Säure erhalten, die bei etwa 148° schmolz. Da es jedoch nicht gelang, diese Säure in größerer Menge frei von einem anhaftenden Öl zu gewinnen, wurden die Bariumsalze hergestellt. 2,17 g der organischen Säuren, gelöst in 50 ccm Wasser, gaben auf Zusatz einer Lösung von 6 g Bariumacetat in 20 ccm Wssser 1,8 g bräunliches Bariumsalz in Gestalt prismenförmiger Krystalle.

Das Salz gab analytische Daten, die größtenteils mit den für oxalessigsaures oder für äthylenoxyd-dicarbonsaures Baryum + $2H_2O$ berechneten Werten zusammenstimmen (vgl. auch S. 338 u. 343).

A. Bestimmung des Krystallwassergehalts.

1. 1,8192 g mehrere Tage lang im unevakuierten Exsiccator über Chlorcalcium getrocknete Roh-Substanz nahmen im Toluolbad um 0,2139 g ab = 12,31 % H_2O.

2. 0,2638 g durch Umfällen gereinigtes[1]) Baryumsalz nahmen im Toluolbad um 0,0327 g ab = 12,39 % H_2O.

3. 0,1101 g aus den Mutterlaugen gewonnenes und ebenfalls durch Umfällen gereinigtes[1]) Baryumsalz nahmen im Toluolbad um 0,0133 g ab = 12,08 % H_2O.

4. 0,0696 g Baryumsalz, erhalten aus der oben erwähnten, bei ca. 148° schmelzenden Säure mit Hilfe von Baryumacetat, nahmen im Toluolbad um 0,0086 g ab = 12,35 % H_2O.

Berechnet für $C_4H_2O_5Ba + 2H_2O$: 11,88 % H_2O.

[1]) Das rohe Salz wurde in der berechneten Menge verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung dann durch Zusatz von überschüssiger Natriumacetatlösung gefällt. Es schieden sich fast sogleich glasklare Prismen ab.

B. Bestimmung des Baryumgehaltes des wasserfreien Salzes.

1. 0,1889 g der Roh-Substanz [wie unter A, 1.] gaben 0,1611 g $BaSO_4$ = 50,19 % Ba.

2. 0,0971 g umgefälltes Baryumsalz [wie unter A, 3.] gaben, im Platintiegel verglüht, 0,0705 g $BaCO_3$ = 50,53 % Ba.

3. 0,0607 g reineres Baryumsalz [wie unter A, 4.] gaben verascht 0,0446 g $BaCO_3$ = 51,14 % Ba.

Berechnet für $C_4H_2O_5Ba$: 51,38 % Ba.

C. Elementaranalyse des wasserfreien Salzes.

0,2042 g rohes Baryumsalz [wie unter A, 1. und B, 1] gaben, im Platinschiffchen mit Kaliumdichromat gemischt verbrannt, 0,0214 g H_2O und 0,1386 g CO_2.

	Berechnet für $C_4H_2O_5Ba$:	Gefunden:
C	17,95	18,51 %
H	0,75	1,16 „ .

Aus den Analysen geht anscheinend hervor, daß es sich um dieselbe Säure von der empirischen Zusammensetzung $C_4H_4O_5$ handelt, die in den Versuchen I und II (vgl. S. 338 und 343) erhalten und analysiert wurde.

4. Weiterverarbeitung der ausgeschüttelten Anodensäure.

Die Extraktion der Anodenflüssigkeit mit Äther wurde nun im Apparat 192 Stunden fortgesetzt. Es resultierten aus dem Äther 0,86 g eines dunkelbraunen Produkts.

Dieses unterwarf ich bei 100°—105° und 23 mm Druck der Vakuumsublimation. Im Rohr des Apparates erschienen neben wasserhellen Tröpfchen lange, völlig farblose Nadeln, die im Kapillarröhrchen erhitzt, bei 182,3° (corr.) schmolzen.

Die Substanz sublimiert bereits zwischen Uhrgläsern auf dem Wasserbade. Diese große Flüchtigkeit, sowie der Umstand, daß Eisenchlorid die wäßrige Lösung des Körpers nicht rot färbt, beweist, daß die Substanz mit Oxyfumarsäure, die nach Wohl[1]) bei 184° schmilzt, nicht identisch sein kann. Ein direkter Vergleich des Körpers mit Oxyfumarsäure[2]) bestätigte diesen Schluß.

[1]) Wohl u. Claussner, Messungen an der Oxymalein- und Oxyfumarsäure, Ber. 40, 2309 (1907).

[2]) Herrn Prof. Wohl spreche ich auch an dieser Stelle für gütige Übersendung einer Probe Oxyfumarsäure meinen verbindlichsten Dank aus.

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

Versuch Nr.	Angew. im Anodenraum: Chinon	Angew. im Anodenraum: 10 prz. H_2SO_4	Stromstärke in Ampère	Dauer der Elektrolys.	Fortoxyd. Chinon	Aufgefangene Anodengase in ccm (bei 0° und 760 mm): Gesamtgas	Kohlendioxyd	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Baryumformiat	ausgeätherte Substanz	Nachgewiesene und isolierte Säuren	Sauerstoff [1]) (bei 0° und 760 mm): elektrolytisch entwickelt	Sauerstoff [1]) (bei 0° und 760 mm): im Bade verbraucht	Stromausbeute [2])
	g	ccm		Stdn.	g					g	g		g ccm	g ccm	%
I.	15,0	250	5	10	—	—	—	—	—	—	1,97	Maleinsäure, Maleinglycidsäure (?), Traubensäure	14,90 = 10427	—	—
II.	16,85	250	5	10	—	ca. 8468 [3])	ca. 6410 [3])	ca. 2058 [3])		—	6,30	Maleinglycidsäure (?), Traubensäure	14,90 = 10427	—	—
III.	15,0	220	4	6½	6,68	ca. 3326 [3])	—	—	—	0,17	2,84	Maleinsäure, Traubensäure	7,748 = 5422	—	—
IV.	15,0	220	4	6	4,84	3943,0	2433,1	339,5	1170,4	0,28	1,00	Maleinsäure	7,152 = 5005	5,48 = 3834,6	76,6
V.	15,0	220	4	8	7,99	5550,5	3994,7	540,3	1015,5	0,33	1,48	Maleinsäure, Traubensäure	9,536 = 6673	8,09 = 5657,5	84,8
VI.	15,0	230	4	8	6,81	5447,8	3716,5	519,9	1211,4	0,28	2,36	Maleinsäure, Traubensäure	9,536 = 6673	7,81 = 5461,6	81,8
VII.	16,7	220	4	8	6,00	6277,0	3969,8	617,2	1690,0	0,43	1,55	Maleinsäure	9,536 = 6673	7,13 = 4983,0	74,7
VIII.	25,0	210	4	8	7,20	5472,0	3098,4	377,4	1996,6	0,33	2,44	Maleinsäure, Traubensäure	9,536 = 6673	6,69 = 4676,4	70,1
IX.	25,0	200	4	7 und 8 Min.	7,60	4238,9	3153,8	434,8	650,3	0,47	4,17	Maleinsäure, Maleinglycidsäure (?), Traubensäure	8,503 = 5950	7,58 = 5299,7	89,1

[1]) Der Berechnung zugrunde gelegt sind folgende Werte: 1 Amp.-Std. entwickelt 0,298 g O. 1 l Sauerstoff (0°, 760 mm) = 1,429 g. [2]) D. h. die im Bade verbrauchte Sauerstoffmenge in Prozenten der elektrolytisch entwickelten.
[3]) Bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck.

Außer zu dieser negativen Feststellung genügte die erhaltene Menge der Substanz nicht, um ihre Natur zu bestimmen. In dem Rohprodukt war zweifellos auch Traubensäure (siehe oben) vorhanden. Es sei erwähnt, daß ich Andeutungen für das Vorhandensein eines bereits bei Wasserbadtemperatur und gewöhnlichem Druck sublimierenden Körpers in der Anodensäure schon öfters in früheren Versuchen erhalten hatte.

C. Diskussion der Versuchsergebnisse.

1. Die Anodengase.

Die aus dem Anodenraum entweichenden Gase wurden in den Versuchen IV—IX möglichst sorgfältig gemessen und analysiert. Denn die dauernde Kontrolle der qualitativen und quantitativen Beschaffenheit der Anodengase während des ganzen Verlaufs der Elektrolyse erschien geeignet, ein klares Bild von der Art und dem Verlauf des ziemlich komplizierten Oxydationsprozesses zu vermitteln.

Wenn dies nicht in dem erhofften Maße zutraf, so sind zwei Ursachen dafür vorhanden. Erstens reichte zur möglichst vollkommenen Aufhellung des Vorganges und zur eventuellen Auffindung von Gesetzmäßigkeiten die Zahl der jedesmal recht langwierigen Versuche nicht hin; es müßten vor allem die Versuchsbedingungen in der mannigfachsten Weise variiert und die Folgen davon auf den Verlauf des Versuchs festgestellt werden. Zweitens aber ließen sich manche Ungenauigkeiten in der Gasbestimmung ohne allzu zeitraubende Vorkehrungen nicht umgehen.

Zunächst war es schwierig, die Stromstärke stets ganz konstant zu halten. Bis gegen Ende jeder Stunde stieg die Stromintensität gewöhnlich langsam etwas an, und nach den einzelnen Strompausen von wenigen Minuten, die notwendig waren, um einen Teil des Gases aus dem Meßzylinder zum Zweck der Analyse in das Azotometer überzuführen, übertraf die Stromstärke infolge der inzwischen eingetretenen anodischen Depolarisation für kurze Zeit ganz bedeutend den vorher eingehaltenen Wert (um ca. $^1/_2$—1 A.).[1]) Ferner unterlag infolge

[1]) Siehe darüber z. B.: Reichinstein, Zeitschr. f. Elektrochemie 16, 941 (1910).

der sich dauernd ändernden Beschaffenheit des Elektrolyten (Anreicherung der Schwefelsäure, Bildung organischer Säuren usw.) der innere Widerstand des Bades beständigen Änderungen und damit auch die Stromstärke. Wenn auch diesen fortwährenden Stromschwankungen mit Hilfe eines Regulierwiderstandes möglichst entgegengearbeitet wurde, so ließen sie sich dennoch nicht ganz vermeiden.

Ferner war die Temperatur des Gases nicht genau festzustellen, da sich dieses z. T. in dem gekühlten Elektrolysierraum, z. T. im Meßzylinder bei Zimmertemperatur befand. Aus diesem Grunde ließ sich auch die Tension der Sperrflüssigkeit, die vom Barometerstand abzuziehen war, nicht einwandfrei bestimmen. Die Reduktion der Gasvolumina auf die Normalverhältnisse des Drucks und der Temperatur war infolgedessen mit Fehlern verknüpft.

Endlich war es unmöglich, die Menge des in der Anodensäure während der Elektrolyse gelöst bleibenden Kohlendioxyds genau festzustellen. In den mitgeteilten Tabellen und Diagrammen ist auf das gelöste Kohlendioxyd keine Rücksicht genommen worden. Es wurde gefunden, daß 200 ccm 15prozent. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck etwa 0,33 g Kohlendioxyd (= 168 ccm bei 0° und 760 mm) lösen. Diesen Wert zu benutzen, erschien aber nicht angängig, weil die sich dauernd ändernde Zusammensetzung der Anodensäure und die gleichzeitige Entwicklung anderer Gase (Sauerstoff, Kohlenoxyd) die Löslichkeit von Kohlendioxyd in schwer kontrollierbarer Weise beeinflussen mußte.

a) das Gesamtgas.

Wie die in den einzelnen Versuchen gegebenen Tabellen und Diagramme zeigen, wächst die stündlich entwickelte Menge des Gesamtgases mit fortschreitender Zeitdauer der Elektrolyse in den meisten Versuchen stark an. Nur in Versuch IV und VIII hat die Gasentwicklung bereits in der 4. Stunde ihr Maximum erreicht und sinkt bis zum Schluß der Elektrolyse ein wenig. Außer in Versuch VII (vgl. Fig. 10) steigt aber die entwickelte Gasmenge in keinem Fall über die elektrolytisch produzierte Sauerstoffmenge hinaus, dagegen ist sie in den meisten Versuchen während der größten Zeit der Elektrolyse

größer als die im Bade verbrauchte Sauerstoffmenge (vgl. besonders Fig. 10). Eine Ausnahme von dieser letzteren Regel bildet nur der Versuch IX (Fig. 14), wo deshalb für die Bildung nichtflüchtiger organischer Substanzen besonders günstige Bedingungen vorhanden gewesen sein müssen.

Ebenso wie die absolute Menge des entwickelten Gesamtgases in den Versuchen sehr verschieden ist, so auch ihre relative Zunahme im Verlauf jeder einzelnen Elektrolyse. In Versuch VI ist das in der letzten Stunde entwickelte Gasvolumen um 22% größer als zu Anfang[1]), in Versuch VII um 14%, in Versuch VIII um 10%; der Durchschnitt beträgt 15%.

Außer dem ständigen Anwachsen des stündlich entwickelten Gasvolumens innerhalb der ganzen Versuchsdauer fand auch ein partielles Anschwellen der pro Zeiteinheit entweichenden Gasmenge innerhalb der einzelnen Stunden statt. Da die Ablesungen im Meßzylinder in allen Versuchen viertelstündlich vorgenommen wurden, zeigte es sich, daß nach der kurzen Unterbrechung des Stromes am Schluß jeder Stunde die Gasmenge im ersten Viertel der nächsten Stunde um etwa 10 bis 20% (ca. 20—40 ccm) niedriger war, als im letzten Viertel der vorhergehenden Stunde.[2]) Der Grund hierfür ist wohl in einer anodischen Depolarisation während der kurzen Ruhepause des elektrischen Stromes zu suchen; ein Teil des auf der Anode gebildeten Bleisuperoxyds wirkte während der Strompause auf die organische Substanz rein chemisch oxydierend ein, und im Beginn der nächsten Stunde wurde ein Teil des elektrolytischen Sauerstoffs dazu verbraucht, von neuem eine dünne Bleisuperoxydschicht auf der Anode zu erzeugen.

Man muß wohl überhaupt annehmen, daß die Oxydation des Chinons während der gesamten Elektrolyse nur indirekt als ein elektrochemischer Vorgang anzusehen ist: Die Wirkung des elektrischen Stromes dürfte einzig und allein darin bestehen, daß verdünnte Schwefelsäure unter Entwicklung von

---

[1]) Wegen der Löslichkeit von Kohlendioxyd in der verdünnten Schwefelsäure sind nicht die Werte der ersten, sondern der zweiten Stunde der Berechnung zugrunde gelegt.

[2]) Infolgedessen scheinen elektrochemische Oxydationen mit intermittierenden Stromstößen gelegentlich günstige Resultate erhoffen zu lassen.

Sauerstoff an der Anode und Wasserstoff an der Kathode zersetzt wird. Die weiterhin im Anodenraum erfolgenden Vorgänge sind rein chemischer Natur: Da der Sauerstoff unmittelbar an der Oberfläche der Anode und unter mehr oder weniger starkem Druck[1]) frei wird, liegen die Bedingungen für eine chemische Wechselwirkung zwischen dem elementaren Sauerstoff und dem Anodenmaterial überaus günstig. In dem vorliegenden Fall entsteht mithin Bleisuperoxyd, und dieses — nicht direkt der naszierende Sauerstoff — ist das eigentliche oxydierende Agens, indem es wahrscheinlich — je nach der Konzentration der angewandten Schwefelsäure mehr oder weniger leicht — intermediär lösliches Plumbisulfat bildet, das rasch wieder hydrolytisch zerfällt.

Die Bildung irgend erheblicher Mengen von Ozon an der Anode ist bei den angewandten geringen Stromdichten (ca. 0,02 A. pro qcm) ausgeschlossen, wie aus den eingehenden Untersuchungen von Kremann[2]) und von F. Fischer und Massenez[3]) zu folgern ist. Die Annahme, daß Ozon bei der elektrolytischen Chinonoxydation als wirksames Agens beteiligt sein könnte, schaltet mithin aus.

Das gleiche gilt für Wasserstoffsuperoxyd, das bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure (bis etwa zum spez. Gew. = 1,5) überhaupt nicht in nachweisbaren Mengen auftritt.[4])

Daß an der Anode etwa gebildete Überschwefelsäure ebenfalls nicht als oxydierendes Agens bei der elektrolytischen Chinonoxydation in Betracht kommen kann, glaube ich durch frühere Versuche mit Alkalipersulfaten bereits bewiesen zu haben.[5]) Für so energische Oxydationswirkungen, wie sie für die Aufspaltung des Chinonmoleküls notwendig sind, scheinen

[1]) Vgl. z. B. W. Nernst, Theoretische Chemie, 6. Aufl., S. 756 (1909).

[2]) R. Kremann, Über den Einfluß der Natur des Elektrolyten und des Elektrodenmaterials auf die Ozonbildung, Ztschr. f. Elektroch., 36, 403 (1903).

[3]) Franz Fischer u. K. Massenez, Über die Darstellung von Ozon durch Elektrolyse, Z. f. anorg. Chem. 52, 202 u. 229 (1907).

[4]) K. Elbs u. O. Schönherr, Studien über die Bildung von Überschwefelsäure, Z. f. Elektrochem. 1, 470 (1894—1895).

[5]) R. Kempf, Oxydationen mit Silberperoxyd. III. Die Oxydation von p-Benzochinon, Ber. 39, 3717 (1906).

fast ausschließlich Metallsuperoxyde in saurer Lösung geeignet zu sein. Hierbei ist die intermediäre Bildung von labilen löslichen Superoxydsalzen (z. B. von Plumbisulfat, Silberperoxynitrat usw.) als wahrscheinlich anzunehmen.

Rein chemische Oxydationen von Chinon mit fertig gebildetem Plumbisulfat oder mit Bleisuperoxyd in schwefelsaurer Suspension und umgekehrt elektrochemische Oxydationen an Anoden mit chemisch indifferentem Material werden über die Richtigkeit dieser Anschauung zu entscheiden haben.

Die meisten „elektrochemischen" Oxydationen dürften sich in ähnlicher Weise auf rein chemische Prozesse, die durch intermediär gebildete Peroxyde des Anodenmaterials ausgelöst werden, zurückführen lassen. Selbst bei Anwendung von Platinanoden können labile, äußerst reaktionsfähige Platinperoxyde entstehen, die ihrerseits dann sekundär organische Substanzen oxydieren. So wurde z. B. gefunden[1]), daß die Entwicklung von Sauerstoff in 2 n-Schwefelsäure an Platinanoden unter bestimmten Bedingungen durch das sich intermediär bildende Superoxyd PtO_3 vermittelt wird. Ähnliches ist auch bereits für Nickelanoden nachgewiesen worden. Die häufig bei Oxydationen organischer Substanzen zu beobachtende Abhängigkeit der Versuchsergebnisse vom Anodenmaterial kann hiernach auf die bekannte Tatsache, daß verschiedene Oxydationsmittel chemisch spezifisch verschieden wirken, zurückgeführt werden. Jedenfalls erscheint es einseitig, wie es manchmal geschieht, zur Erklärung der verschiedenen Wirkungsart verschiedenen Anodenmaterials die Erscheinung der Überspannung heranzuziehen, ohne die chemische Seite des Problems zu berücksichtigen. Vielmehr dürften alle elektrolytischen Vorgänge durch einen Asynchronismus zwischen elektrischen und chemischen Vorgängen gekennzeichnet sein.[2])

b) Die einzelnen Bestandteile des Anodengases.

Wie die stündlich vorgenommenen Analysen des aufgefangenen Anodengases zeigen, beruht das Ansteigen des Gas-

[1]) Vgl. Z. f. Elektrochem. 16, 540 (1910).
[2]) Vgl. auch Reichinstein, Z. f. Elektrochem. 16, 941 (1910).

volumens im Verlauf der Elektrolyse vor allem auf der schnellen Zunahme der Kohlendioxydentwicklung.

Im Durchschnitt der Versuche VI, VII und VIII ist die Kohlendioxydmenge der letzten Stunde um 65 % größer als die der zweiten Stunde.[1]) Fast in demselben Maße vermehrt sich im Verlauf der Elektrolyse die Kohlenoxydmenge. Sie ist in der letzten Stunde um 67 % größer als in der ersten Stunde (Durchschnitt der Versuche VI, VII und VIII). Dagegen nimmt der entweichende Sauerstoff im allgemeinen mit der Fortdauer der Elektrolyse an Menge ab.

Wenn man nicht annehmen will, daß die allmählich im Anodenraum infolge der Ionenwanderung[2]) konzentrierter werdende Schwefelsäure die Oxydation von Chinon stark begünstigt, so folgt aus diesen analytischen Befunden, daß aus dem Chinon zunächst Substanzen entstehen, die leichter als dieses selbst zu Kohlendioxyd und Kohlenoxyd abgebaut werden. In dem Maße, wie sich diese leichter oxydierbaren Körper (z. B. Ameisensäure, Maleinsäure . . .) in der Anodenflüssigkeit anreichern, wird der elektrolytisch produzierte Sauerstoff stärker verbraucht. Durchschnittlich (Versuch VI, VII und VIII) ist die im Bade verschwundene Sauerstoffmenge der letzten Stunde um 36 % größer als die der ersten Stunde. Die relative Zunahme des stündlich entwickelten Kohlendi- und monoxyds ist also weit größer als die relative Zunahme des stündlich verbrauchten Sauerstoffs. Daraus folgt, daß das Mehr an verbrauchtem Sauerstoff hauptsächlich zerstörend auf bereits gebildete Oxydationszwischenprodukte einwirkt.

Betrachtet man nun das prozentische Verhältnis der Bestandteile des entwickelten Anodengases, und sieht zunächst von dem Sauerstoffgehalt ganz ab, so zeigt es sich, daß das Volumverhältnis $CO : CO_2$ von Anfang bis zum Schluß einer jeden Elektrolyse ziemlich konstant 1 : 7 (Durchschnitt der Versuche IV—IX) beträgt, so daß also auf 7 Moleküle Kohlendioxyd 1 Molekül Kohlenoxyd entsteht.

100 Volumina Kohlendi- und monoxyd-Gemisch enthalten

---

[1]) Vgl. die Fußnote 1, S. 374.

[2]) Vgl. die Fußnote 2, S. 339.

durchschnittlich ca. 12% Kohlenoxyd[1]) (vgl. die Diagramme, Fig. 6, 9, 12 und 16).

Bei der Oxydation von Chinon mit Natriumpersulfat (bzw. Silberperoxyd) bestand das entweichende Gasgemisch dagegen aus ca. 98% Kohlendioxyd und nur 2% Kohlenoxyd.[2]) Dem Mehr an Kohlenoxyd bei der elektrolytischen Oxydation von Chinon steht ein ziemlich genau entsprechendes Weniger an Ameisensäure gegenüber, so daß die Annahme naheliegt, das Mehr an Kohlenoxyd — und vielleicht das gesamte Kohlenoxyd — sei auf Kosten von Ameisensäure entstanden, die sich primär gebildet habe, aber unter den Versuchsbedingungen in Wasser und Kohlenoxyd zerfallen sei. Da in unmittelbarer Nähe der Anode lokal eine Überhitzung und infolge der Entladung der SO_4-Ionen eine weit höhere Schwefelsäurekonzentration herrschen wird, als durchschnittlich im Bade, so läßt sich der Zerfall von Ameisensäure vielleicht auf die Wirkung der anodischen Schwefelsäure zurückführen.

Zieht man den entwickelten Sauerstoff mit in das Bereich der Betrachtung und trägt die prozentische Zusammensetzung, wie sie sich am Schluß der einzelnen Stunden ergeben hat, in ein Diagramm ein, so stellt sich die Kohlendioxydkurve als ein Spiegelbild der Sauerstoffkurve dar, während die Kohlenoxydkurve der Abszissenachse nahezu parallel verläuft (vgl. Fig. 3, 5, 8, 11 und 15). Es tritt also deutlich hervor, daß die im Verlauf der Elektrolyse sinkende Sauerstoffentwicklung hauptsächlich auf Rechnung einer gesteigerten Kohlendioxydbildung zu setzen ist.

Betrachtet man die verschwundene Sauerstoffmenge als ein Maß für die Stromausbeute, so schwankt diese in den einzelnen Versuchen zwischen 70,1 und 89,1% (vgl. die Tabelle, S. 371). Im Durchschnitt der Versuche IV—IX beträgt sie 79,5%.

2. Ameisensäure.

Ameisensäure scheint in steter Gesellschaft mit Kohlenoxyd und Kohlendioxyd ein nie fehlendes Oxydationsprodukt bei allen tiefer greifenden Oxydationen organischer Materie zu sein.

---

[1]) Von der 2. Stunde ab; vgl. Fußnote 1, S. 374.

[2]) Ber. 39, 3721 (1906).

Da der Vorgang

$$CO + H_2O \underset{\text{konz. Schwefelsäure}^2)}{\overset{\text{kaustische Alkalien}^1)}{\rightleftharpoons}} H.COOH$$

zu den chemischen Prozessen gehört, deren Umkehrbarkeit sich besonders leicht experimentell verwirklichen läßt, so ist ein Zusammenhang zwischen den beiden Oxydationsprodukten Kohlenoxyd und Ameisensäure a priori wahrscheinlich. Im vorliegenden Falle ist die Entstehung von Kohlenoxyd aus primär gebildeter Ameisensäure anzunehmen (siehe oben).

Nach Hauser[3]) tritt Ameisensäure (oder Formaldehyd) stets als Zwischenprodukt beim Übergange von Kohlenoxyd in Kohlendioxyd auf.

Die sogenannte Reaktionsstufenregel, d. h. die zuerst von Gay-Lussac, dann von Bancroft und von W. Ostwald[4]) aufgedeckte Gesetzmäßigkeit, wonach die Bildung der stabilen Formen über die Zwischenstufen der labileren verläuft, diese also zunächst entstehen und, soweit es die Umstände gestatten, erhalten bleiben, erklärt das Auftreten von Ameisensäure bei der Oxydation von Chinon. Man kann die Säure als metastabiles Zwischenprodukt bei der Verbrennung organischer Materie zu Kohlendioxyd und Wasser betrachten.

Daß sich in der Anodensäure am Ende der Elektrolyse ein so leicht oxydabler Stoff wie Ameisensäure in wägbarer Menge vorfindet, ist wohl auf die relativ große Reaktionsgeschwindigkeit des Oxydationsprozesses zurückzuführen. Von allen übrigen in Betracht kommenden Faktoren abgesehen, werden allgemein chemische Reaktionen um so eher zu den stabilen Endprodukten führen, je langsamer sie verlaufen, und um so eher zu metastabilen Zwischenprodukten, je schneller, explosionsartiger sie sich abspielen.[5]) Bei einem Oxydationsprozeß erscheint mithin die Wahrscheinlichkeit, daß faßbare

[1]) Siehe z. B. Franz. Pat. 362417; vgl. Chemiker-Zeitg. 30, Repert. S. 225 (1906).

[2]) Vgl. z. B. Ber. 39, 3723 (1906).

[3]) Chemiker-Zeitg. 32, S. 783 (1908).

[4]) W. Ostwald, Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper (I), Z. f. physik. Chem. 22, 306 (1897).

[5]) Vgl. auch A. Skrabal, Zur Reaktionsstufenregel, Z. f. Elektrochemie 14, 529 (1908).

Oxydationszwischenprodukte auftreten, besonders groß bei solchen Oxydationsmitteln, deren Wirkungsart man vielleicht — in Anlehnung an eine Ausdrucksweise in der Explosivstoffchemie — als „brisant" bezeichnen kann.[1]) Es ist ein Charakteristikum brisanter Vorgänge, daß sie dem allgemein gültigen Gesetz von der geringsten Arbeit scheinbar widersprechen. Im vorliegenden Fall ist es besonders auffällig, daß Ameisensäure, die doch selbst stark reduzierend wirkt, also überaus leicht oxydierbar ist, z. T. unverändert bleibt, während gleichzeitig Chinon, das gerade umgekehrt stark oxydierend wirkt[2]), weil es sehr leicht zu Hydrochinon reduzierbar ist, oxydativ gespalten wird.

Wie stark die einzelnen Komponenten eines Reaktionsgemisches durch ein bestimmtes Oxydationsmittel angegriffen werden, hängt natürlich außer von der Brisanz des Oxydationsmittels — und wohl damit im Zusammenhange — von der Konzentration der einzelnen Komponenten in der Mischung ab. Die Konzentration des gelösten Chinons in der Anodenflüssigkeit bleibt im vorliegenden Falle von Anfang bis zu Ende der Elektrolyse nahezu konstant und ist wegen der Schwerlöslichkeit des Chinons recht gering, während die Konzentration der Ameisensäure vom Werte 0 bis auf den am Schluß gefundenen Maximalwert ansteigen wird, der das dynamische Gleichgewicht zwischen sich bildender und zerfallender Ameisensäure bezeichnen dürfte. Die Konzentration der beständigeren nicht flüchtigen Reaktionsprodukte, wie z. B. der Traubensäure, wird dagegen vom Anfang bis zum Schluß der Elektrolyse dauernd wachsen.

3. Maleinsäure.

Die Auffindung von Maleinsäure unter den Oxydationsprodukten des Chinons macht es fast gewiß, daß diese Säure bei der elektrolytischen Oxydation von Benzol, wobei sie, wie

---

[1]) Ähnliche Betrachtungen werden sich auf Reduktionsvorgänge anwenden lassen.

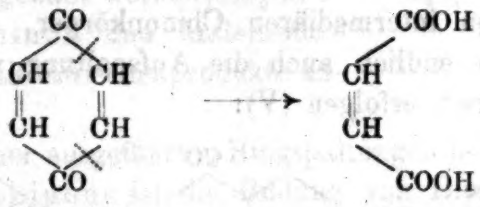
[2]) Vgl. z. B. Th. Weyl, die Methoden der organ. Chem. 2, 988. — Siehe auch J. U. Nef, Die Konstitution des Benzochinons, dies. Journ. [2] 42, 161 (1890). — Meuter, Über chemische Lichtwirkungen, Phot. Corr. 43, 311 (1906); Chemiker-Zeitg. 30, Repert. S. 260 (1906).

eingangs erwähnt, ebenfalls erhalten wird, aus intermediär entstandenem und dann oxydativ abgebautem Chinon stammt.

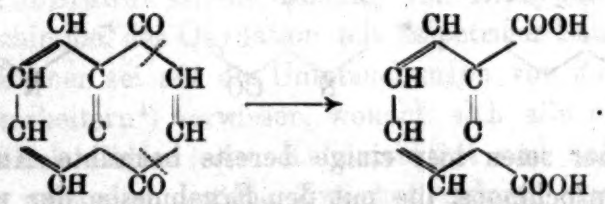
An sich hat die — auch durch Silberperoxyd[1]) erfolgende — Bildung von Maleinsäure aus Chinon (I) nichts befremdendes. Der Prozeß hat im Gegenteil in der Mehrkernchemie vollkommene Analoga.

So verläuft z. B. die Aufspaltung von α-Naphtochinon zu Phtalsäure (II) mittels Salpetersäure durchaus in ähnlicher Weise:[2])

I.

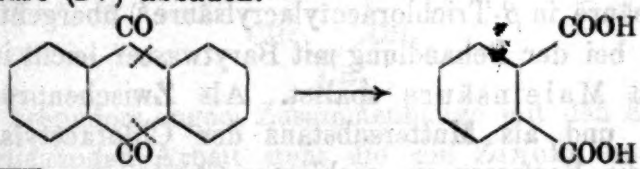


II.



Ebenso läßt sich Anthrachinon mit Hilfe von rauchender Schwefelsäure zu Phtalsäure[3]) (III) und Phenanthrenchinon mittels Chromsäuregemisch[4]) oder auch nur durch achttägiges Kochen mit starker alkoholischer Kalilauge[5]) zu Diphensäure (IV) abbauen:

III.



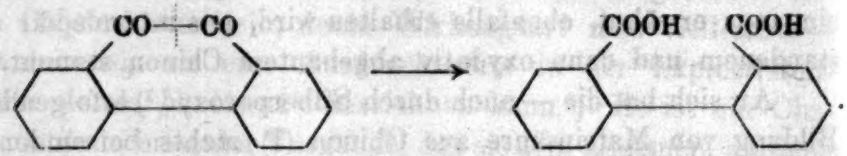
[1]) Ber. **39**, 3715 (1906).

[2]) Liebermann, Studien in der Naphthalingruppe, Ann. Chem. **183**, 244 (1876).

[3]) Weith u. Bindschedler, Über eine neue Bildungsweise der Phtalsäure, Ber. **7**, 1106 (1874). — Über die Bildung von Benzoesäure aus Anthrachinon siehe Graebe u. Liebermann, Über Anthracenderivate, Ann. Chem. **160**, 129 (1871).

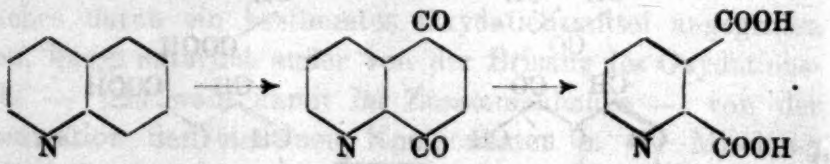
[4]) Fittig u. Ostermayer, Über das Phenanthren, einen neuen Kohlenwasserstoff im Steinkohlenteer, Ann. Chem. **166**, 367 (1873). — Fittig u. Schmitz, das. **193**, 116 (1878). — Graebe u. Aubin, das. **247**, 263, Fußnote (1888).

[5]) Anschütz u. Schultz, Über Phenanthrenchinon, Ann. Chem. **196**, 50 (1879).

IV. 

Wie Anthrachinon selbst, so wurden auch viele seiner Substitutionsprodukte, z. B. 1- und 2-Oxyanthrachinon,[1]) in Phtalsäure (oder eventuell in ihre Substitutionsprodukte) übergeführt.

Über einen intermediären Chinonkörper, das Chinolinchinon[2]), dürfte endlich auch die Aufspaltung von Chinolin in Chinolinsäure[3]) erfolgen (V):

V. 

Ferner seien hier einige bereits bekannte Aufspaltungen des p-Benzochinons, die mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit nahe verwandt sind, kurz erwähnt.

Kekulé und Strecker[4]) beobachteten vor 27 Jahren, daß Chinon durch die zugleich chlorierende und oxydierende Wirkung eines Gemisches von Kaliumchlorat und verdünnter Schwefelsäure in β-Trichloracetylacrylsäure[5]) übergeht, die sich ihrerseits bei der Behandlung mit Barytwasser leicht in Chloroform und Maleinsäure spaltet. Als Zwischenprodukt der Reaktion und als Muttersubstanz der Chloracetylacrylsäure nahmen die Verfasser ein gechlortes Chinon an:

---

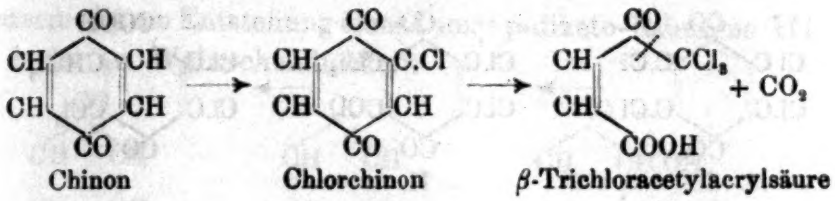
[1]) Liebermann, Studien in der Anthrachinongruppe, Ann. Chem. 183, 154 (1876).

[2]) Fischer u. Renouf, Ber. 17, 1644 (1884).

[3]) Skraup, Zur Stellungsfrage in der Pyridin- und Chinolinreihe, Wien. Mon. 1, 803 (1880). — Vgl. Hoogewerff u. van Dorp, Über die Oxydation von Chinolin mit Kaliumpermanganat, Ber. 12, 747 (1879).

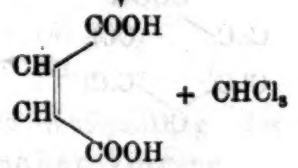
[4]) Trichlorphenomalsäure und die Konstitution des Benzols, Ann. Chem. 223, 170 (1884).

[5]) Diese Säure wurde von Carius zuerst dargestellt, aber falsch als „Trichlorphenomalsäure" interpretiert; vgl. Ann. Chem. 142, 129 (1867).



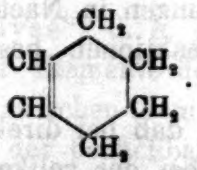
Chinon — Chlorchinon — β-Trichloracetylacrylsäure

Phenol kann nach Döbner[1]) durch Kaliumpermanganat zu Mesoweinsäure abgebaut werden; Hydrochinon, Chinon und Maleinsäure sind hierbei als Zwischenprodukte anzunehmen.[2])



Maleinsäure

Von früher ausgeführten Ringspaltungen bei den Isomeren des Hydrochinons ist die Bildung von Dioxyweinsäure aus Brenzkatechin bei der Oxydation mit salpetriger Säure[3]) zu erwähnen. Ferner sei auf die Untersuchungen von Zincke und seinen Mitarbeitern[4]) verwiesen, wonach sich alle drei Dioxybenzole mittels Chlor (oder Kaliumchlorat und Salzsäure) in Fettkörper aufspalten ließen. Zwischenprodukte hierbei waren Hydrobenzolderivate, nämlich gechlorte Diketo-Abkömmlinge des von Zincke R-Hexen genannten Körpers von folgender Konstitution:



In besonders engem Zusammenhange mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit steht die von Zincke und Fuchs[5]) beschriebene Überführung von Tetrachlor-p-chinon (Chloranil) (I) über Hexachlor-p-diketo-R-hexen (II) in Dichlor-maleinsäure (III) und Trichlor-äthylen (IV):

---

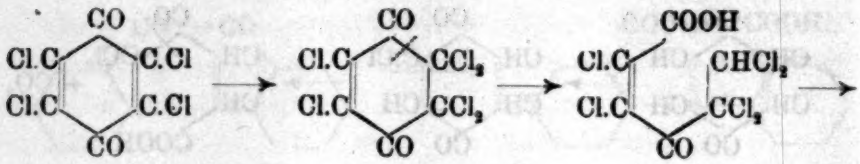
[1]) Döbner, Ber. 24, 1753 (1891).

[2]) Kempf, Ber. 39, 3718 (1906).

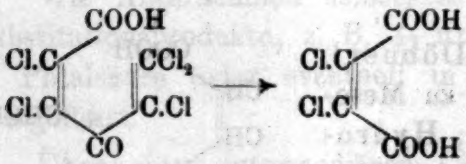
[3]) Kekulé, Über die Carboxytartronsäure und die Konstitution des Benzols, Ann. Chem. 221, 230 (1883).

[4]) Zincke u. Küster, Ber. 21, 2719 (1888); 22, 486 (1889); 23, 812 u. 2200 (1890); 26, 2184 (1893); 27, 3364 (1894). — Zincke und Rabinowitch, das. 23, 3766 (1890); 24, 912 (1891).

[5]) Zincke u. Fuchs, Über Hexachlor-p-diketo-R-hexen, Ann. Chem. 267, 1 (1892).



I. II.



III. IV.

In allen diesen früher ausgeführten Ringspaltungen tritt im Einklange mit den vorliegenden Untersuchungen eine gewisse Tendenz des Benzolkerns zutage, Spaltstücke mit einer fortlaufenden Kette von vier Kohlenstoffatomen zu liefern.

Die Bildung von Maleinsäure aus Chinon läßt sich am besten an der Hand der Fittigschen Diketonformel des Chinons[1]) interpretieren. Man kann annehmen, daß zunächst ein R-Hexenderivat (siehe oben) entsteht, indem sich zwei Hydroxylgruppen an eine der Doppelbindungen im Chinonmolekül anlagern. Diese Annahme, die sich u. a. auf die zahlreichen Untersuchungen Wagners[2]) stützt, erscheint um so eher berechtigt, als Doppelbindungen in Nachbarschaft von Carbonylgruppen zu Additionsreaktionen besonders geneigt zu sein scheinen.[3])

Erwägt man ferner, daß bei direkter Aufspaltung des unveränderten Chinons bei der vollkommenen Symmetrie des Moleküls die Bildung von Acrylsäure neben Maleinsäure zu erwarten wäre, je nachdem die Aufspaltung auf derselben Seite (I) oder auf verschiedenen Seiten (II) des Moleküls erfolgt, Acrylsäure oder ein von ihr sich ableitendes Oxydationsprodukt aber nicht gefunden wurde, so gewinnt die Annahme

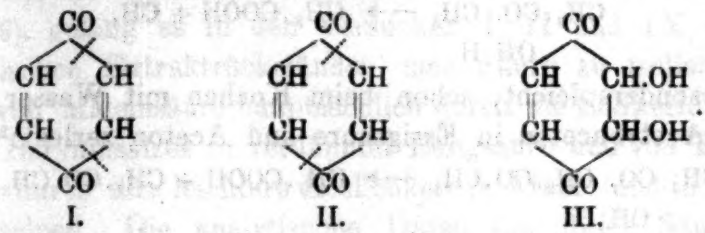
---

[1]) Fittig u. Siepermann, Beiträge zur Kenntnis der Chinone, Ann. Chem. 180, 23 (1875). — Vgl. J. U. Nef, Die Konstitution des Benzochinons, dies. Journ. [2] 42, 161 (1890).

[2]) Siehe z. B. Georg Wagner, Zur Oxydation ungesättigter Verbindungen, Ber. 21, 3352 (1888). — Derselbe, Zur Oxydation cyclischer Verbindungen, ebenda, 27, 2275 (1894).

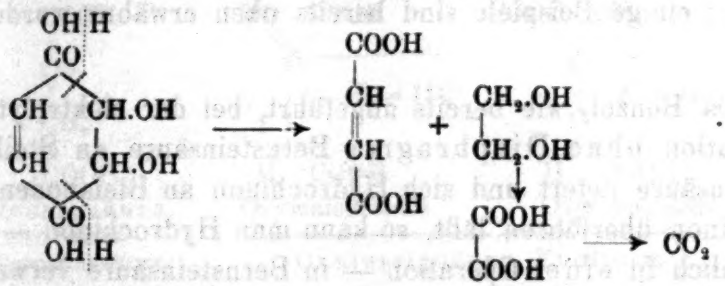
[3]) Chinon absorbiert z. B. Brom mit derselben Energie, wie Äthylen, indem es in Di- bzw. Tetrabromid übergeht; Nef, a. a. O. S. 166 (1890).

der intermediären Entstehung eines Dioxy-p-diketo-R-hexens (III) noch mehr an Wahrscheinlichkeit.



I. II. III.

Die Bildung von Maleinsäure durch Aufspaltung des Dioxykörpers läßt sich als ein hydrolytischer Vorgang ansehen, wie er bereits in zahllosen Fällen an Ketonen beobachtet worden ist. Als Nebenprodukt der Hydrolyse wäre neben Maleinsäure das — leicht zu Oxalsäure[1]) und weiterhin zu Kohlendioxyd oxydierbare — Glykol anzunehmen:



Diese „Ketonhydrolyse", d. h. die Reaktion von Ketonen, unter Aufnahme der Elemente des Wassers und unter Aufspaltung der Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe und einem der benachbarten Kohlenstoffatome in eine Säure und einen entsprechenden Spaltkörper überzugehen, derart, daß sich die Ketogruppe in eine Carboxylgruppe verwandelt:

$$R.CO.R' \longrightarrow R.COOH + R'.H$$

ist in der Tat schon sehr oft an aliphatischen, sowie an cyclischen Ketonen festgestellt worden. Es hat den Anschein, als ob die Ketonhydrolyse eine ganz gesetzmäßige Erscheinung[2]) ist.

Bereits durch die bloße Wirkung des Tageslichtes unter-

[1]) Mittels konzentrierter Salpetersäure ist aus Chinon Oxalsäure (neben Kohlendioxyd) bereits erhalten worden; Sestini, Einwirkung von Salpetersäure auf das Chinon, Gaz. chim. 32, I, 322; Chem. Centr. 1902, I, S. 1332. — Vgl. Schoonbrodt, Bull. Soc. chim. [1], 3, 107 (1861).

[2]) Vgl. auch Knoevenagel, Ber. 35, 1983, Fußnote, (1902).

liegt z. B. Aceton in wäßriger Lösung dieser Ketonhydrolyse:[1])

$$\begin{matrix} CH_3.CO. \\ OH \end{matrix}\Big|\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} \longrightarrow CH_3.COOH + CH_4.$$

Besonders leicht, schon beim Kochen mit Wasser, wird ferner Acetyl-aceton in Essigsäure und Aceton zerlegt:[2])

$$\begin{matrix} CH_3.CO. \\ OH \end{matrix}\Big|\begin{matrix} CH_2.CO.CH_3 \\ H \end{matrix} \longrightarrow CH_3.COOH + CH_3.CO.CH_3.$$

Auch braucht nur an die analog verlaufende „Säurespaltung“[3]) der β-Ketonsäureester erinnert zu werden, z. B.:

$$\begin{matrix} CH_3.CO. \\ OH \end{matrix}\Big|\begin{matrix} CH(CH_3).COOC_2H_5 \\ H \end{matrix} \longrightarrow CH_3.COOH + CH_3.CH_2.COOC_2H_5.$$

Endlich sei auf die überaus zahlreichen hydrolytischen Ringaufspaltungen hydro-aromatischer Ketone[4]) hingewiesen; einige Beispiele sind bereits oben erwähnt worden.[5])

Da Benzol, wie bereits angeführt, bei der elektrolytischen Oxydation ohne Diaphragma Bernsteinsäure an Stelle von Maleinsäure liefert und sich Hydrochinon an Bleianoden leicht in Chinon überführen läßt, so kann man Hydrochinon — wahrscheinlich in einer Operation — in Bernsteinsäure verwandeln. Der umgekehrte Vorgang: Bildung von Hydrochinon durch trockene Destillation bernsteinsaurer Salze ist bereits beobachtet worden.[6])

---

[1]) Ciamician und Silber, Chemische Wirkungen des Lichtes. V. Mitteilg., Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 12, I, S. 235 u. Ber. 36, 1582 (1903); Chem. Centr. 1903, I, 1398. — Ciamician, Chemiker-Ztg. 30, 418 (1906). — Ciamician u. Silber, Ber. 40, 2415 (1907).

[2]) Vgl. Knoevenagel und Arndts, Zur Kenntnis des Benzoins, Ber. 35, 1983, Fußnote 1 (1902).

[3]) Wislicenus, Spaltung des Acetessigesters und seiner Alkyl. substitutionsprodukte durch Basen, Ann. Chem. 190, 276 (1877). — Vgl. auch Knoevenagel, Zur Kenntnis der Keton- und Säure-Spaltung in der Acetessigesterreihe, Ber. 35, 392 (1902).

[4]) Siehe ferner z. B. Ciamician u. Silber, Ber. 40, 2419 (1907); 41, 1071 u. 1928 (1908); 42, 1510 (1909).

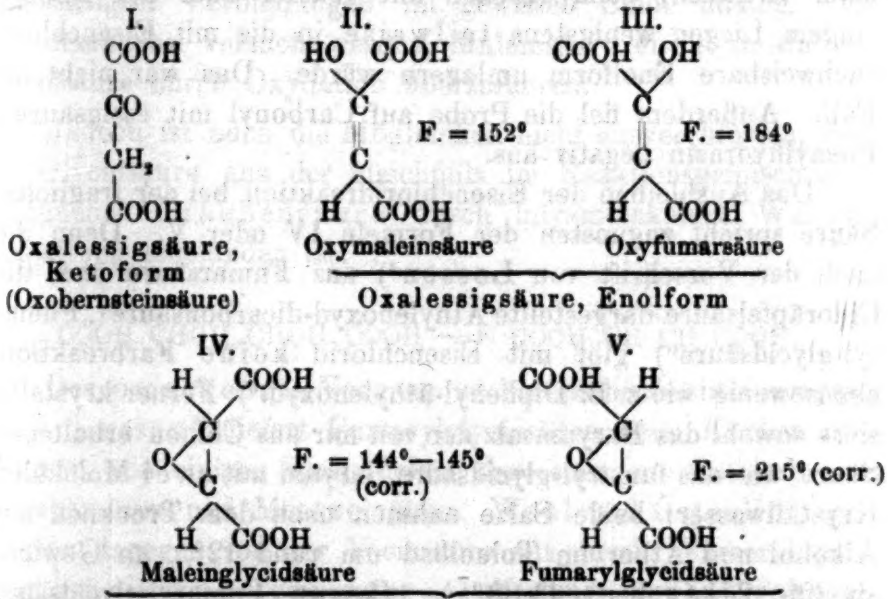
[5]) Die „Ketonhydrolyse“ werde ich im übrigen später an anderer Stelle ausführlicher erörtern.

[6]) v. Richter, Zur Synthese der geschlossenen Benzolkette, dies. Journ. [2] 20, 206 (1879).

4) Maleinglycidsäure.

Wie im experimentellen Teil erwähnt (S. 337, S. 342 und S. 369), gelang es in den Versuchen I, II und IX aus den ätherischen Extraktrückständen eine Säure zu isolieren, die sich von Maleinsäure hauptsächlich durch die Schwerlöslichkeit ihres Baryumsalzes in verdünnter Essigsäure und von Traubensäure durch ihre leichtere Löslichkeit in Äther (und in Aceton) unterschied. Die analytischen Daten der freien Säure (vgl. S. 342), namentlich aber die ihres Baryumsalzes (vgl. S. 338, S. 343 und S. 369) wiesen auf eine Säure von der Formel $C_4H_4O_5$ hin.

Von Säuren dieser empirischen Zusammensetzung wären hauptsächlich die folgenden fünf in Betracht zu ziehen:



Die von Fittig[1]) für eine in Äther unlösliche Modifikation der Oxalessigsäure vorgeschlagene Formel: $COOH.C(OH)_2.CH_2.COOH$ kommt hier nicht in Frage, da die Substanz in Äther löslich ist.

Von den obigen fünf Säuren scheiden ferner ohne weiteres

[1]) Fittig, Bildung von Oxalessigsäure bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung, Ber. 33, 1295 (1900). — Derselbe, Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren, Ann. Chem. 331, 100 (1904).

die den Formeln II und III entsprechenden als möglich aus, weil die fragliche Säure keine Farbreaktion mit Eisenchlorid ergab. Die Enolformen der Oxalessigsäure liefern in ätherischer, alkoholischer oder wäßriger Lösung mit dem genannten Reagens intensive blutrote Färbungen.[1])

Verseift man z. B. den käuflichen Oxalessigester mit rauchender Salzsäure nach der Methode von Simon[2]), so erhält man eine Säure, welche die Farbreaktion mit Eisenchlorid sehr intensiv ergibt. Das Gleiche ist mit Wohlscher Oxyfumarsäure[3]) der Fall.

Aus demselben Grunde, dem Fehlen einer Reaktion mit Eisenchlorid, dürfte auch die Formel I nicht für die Säure zutreffen. Denn es ist anzunehmen, daß die Ketoform sich beim Erhitzen, beim Kochen mit Wasser oder bei monatelangem Liegen wenigstens teilweise in die mit Eisenchlorid nachweisbare Enolform umlagern würde. Das war nicht der Fall. Außerdem fiel die Probe auf Carbonyl mit essigsaurem Phenylhydrazin negativ aus.

Das Ausbleiben der Eisenchloridreaktion bei der fraglichen Säure spricht zugunsten der Formeln IV oder V. Denn die nach der Vorschrift von Lossen[4]) aus Fumarsäure über die Chloräpfelsäure dargestellte Äthylenoxyd-dicarbonsäure („Fumaryl-glycidsäure") gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion, ebensowenig wie z. B. Diphenyl-äthylenoxyd.[5]) Ferner krystallisiert sowohl das Baryumsalz der von mir aus Chinon erhaltenen Säure wie das fumaryl-glycidsaure Baryum mit zwei Molekülen Krystallwasser: beide Salze nahmen nach dem Trocknen mit Alkohol und Äther im Toluolbad um rund 12% an Gewicht ab (für $2H_2O$ ber.: 11,88%). Gegen Fumaryl-glycidsäure (Formel V) spricht aber der Schmelzpunkt der freien Säure. Die aus Fumarsäure dargestellte und aus Aceton-Benzol um-

[1]) Vgl. Wohl, Über Oxyfumar- und Oxymaleinsäure, Ber. 40, 2284 (1907).

[2]) Simon, Über die Oxalessigsäure, Compt. rend. 137, 855; Chem. Centr. 1904, I, S. 85.

[3]) Wohl u. Claussner, Messungen an der Oxymalein- und Oxyfumarsäure, Ber. 40, 2309 (1907).

[4]) Lossen, Beiträge zur Kenntnis halogenierter aliphatischer Säuren, Ann. Chem. 348, 300 (1906).

[5]) Rabe u. Hallensleben, Ber. 43, 886 (1910).

krystallisierte Glycidsäure sinterte bei 210° (corr.) und schmolz bei 215° (korr.)[1]), die aus Chinon erhaltene Säure dagegen bei 144°—145° (korr.).

Aus diesem Grunde glaube ich, vorbehaltlich späterer Untersuchungen, annehmen zu müssen, daß in der fraglichen Substanz die maleinoide Form der Äthylenoxyd-dicarbonsäure (Formel IV) vorliegt. Die Säure wäre also als „Maleinglycidsäure" zu bezeichnen. Damit im Einklang befindet sich der im Vergleich zu der symmetrischer gebauten Fumarglycidsäure weit niedrigere Schmelzpunkt.[2])

Der Ursprung der Maleinglycidsäure wäre in der Maleinsäure zu suchen. Die unter Ringbildung erfolgende Addition von Sauerstoff an die Doppelbindung wäre der Ozonidreaktion ungesättigter Verbindungen im gewissen Sinne analog. Es soll demnächst versucht werden, Maleinsäure direkt in Maleinglycidsäure durch Oxydation überzuführen.

Jedoch ist auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß die Glycidsäure aus der gleichfalls im Reaktionsgemisch aufgefundenen Traubensäure durch intramolekulare Wasserabspaltung entstanden ist:

$$COOH.CHOH.CHOH.COOH \longrightarrow COOH.\overset{O}{\overset{\diagup\diagdown}{CH.CH}}.COOH.$$

Der umgekehrte Vorgang ist bereits beobachtet worden. Nach Lossen[3]) liefert Fumarylglycidsäure beim Kochen mit Wasser, von einigen Spaltstücken abgesehen, ein Gemisch von Traubensäure und Mesoweinsäure. Wohl und Österlin[4]) gelangten dagegen von der Weinsäure aus durch Wasserabspaltung bei niedriger Temperatur — allerdings auf indirektem Wege: über den Diacetylkörper des Weinsäureanhydrids und

---

[1]) Lossen gibt 203° als (wohl unkorrigierten) Schmelzpunkt der Fumarylglycidsäure an.

[2]) Ebenso wie Maleinsäure selbst bereits bei ca. 131° schmilzt, während Fumarsäure selbst bei 200°, wo sie sublimiert, noch ungeschmolzen bleibt.

[3]) Lossen, a. a. O., S. 304.

[4]) Wohl u. Österlin, Überführung der Weinsäure in Oxalessigsäure durch Wasserabspaltung bei niederer Temperatur, Ber. 34, 1139 (1901).

das Pyridinsalz des Oxymaleinsäureanhydrids — zu Oxalessigsäure:

$$COOH.CHOH.CHOH.COOH \longrightarrow COOH.CO.CH_2.COOH.$$

Über die Baryumsalze der hier in Betracht kommenden isomeren Säuren ist noch das folgende zu bemerken.

Nach Fenton und Jones[1]), die eine „Oxalessigsäure" aus Äpfelsäure durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd gewannen, gibt oxalessigsaures Baryum mit Eisenchlorid eine tief ziegelrote Färbung und enthält auch noch nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator zwei Moleküle Krystallwasser (11,88 %). Beide Angaben habe ich nicht bestätigt gefunden, weder bei dem Baryumsalz der nach dem Verfahren von Simon aus Oxalessigester dargestellten Säure, noch bei dem Baryumsalz der mir von Herrn Prof. Wohl zur Verfügung gestellten Oxyfumarsäure. Vielmehr ergaben beide Salze, die durch Fällen der freien Säuren mit Baryumacetat in wäßriger Lösung dargestellt worden waren[2]), mit Eisenchlorid nur eine äußerst schwache, kaum wahrnehmbare Rotfärbung — ihrer geringen Löslichkeit in Wasser entsprechend —, und verloren im Toluolbad nur 6,3 bzw. 6,8 % an Gewicht, nachdem sie vorher im unevakuierten Exsiccator über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden waren (ber. für oxalessigsaures Baryum + 1 H_2O: 6,3 % H_2O). Aus dem gleichen Verhalten der beiden Salze muß man auf Identität der aus Oxalessigester erhaltenen Säure mit der Wohlschen Oxyfumarsäure schließen. Dann läge vielleicht in dem Salz der von Fenton und Jones aus Äpfelsäure dargestellten Oxalessigsäure oxymaleinsaures Baryum vor, obwohl die Autoren als Schmelzpunkt der freien Säure 176°—180° angeben.[3])

Auch das fumarylglycidsaure Baryum unterscheidet sich durch die Leichtigkeit, mit der es sein Krystallwasser (2 Mol.) verliert, scharf sowohl gegen das Baryumsalz der aus Chinon

---

[1]) Fenton u. Jones, Oxalessigsäure, Proc. Chem. Soc. 15, 224 u. Journ. Chem. Soc. 77, 77; Chem. Centr. 1900, I, S. 170 u. 327.

[2]) Da Baryumacetat mit Eisenchlorid ebenfalls eine starke Rotfärbung gibt, muß man das zu prüfende Salz gut mit Wasser auswaschen.

[3]) Nach Wohl (a. a. O. S. 2285) ist es allerdings wahrscheinlich, daß die Salze beider Enolformen der Oxalessigsäure im allgemeinen nur in einer Form, und zwar in der Ketoform existieren.

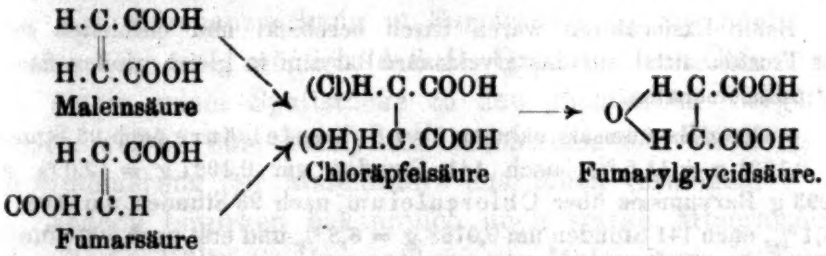
erhaltenen Säure (Maleinglycidsäure), als auch gegen die Baryumsalze der verschiedenen Formen der Oxalessigsäure.

Fumarylglycidsaures Baryum, in wäßriger Lösung aus der freien Säure mit Bariumacetat hergestellt, verliert seinen Wassergehalt ($11{,}88\,\% = 2\,H_2O$) vollständig schon beim Trocknen in unevakuierten Exsiccatoren (über H_2SO_4 ca. viermal so schnell wie über $CaCl_2$), während das Baryumsalz der aus Chinon erhaltenen Säure in unevakuierten Exsiccatoren nicht oder nur sehr langsam verwittert und seinen Wassergehalt ($11{,}88\,\% = 2\,H_2O$) erst beim Erhitzen im Toluolbad abgibt.

Die vier Baryumsalze nehmen also, nach dem Trocknen im unevakuierten Exsiccator bis zur praktisch vollkommenen Gewichtskonstanz, beim Erhitzen im Toluolbad um folgende Werte ab:

1. Oxalessigsaures Baryum, aus Oxalessigester: um 6,3 % ($1\,H_2O$).
2. „ „ „ Äpfelsäure: „ 11,88 „ ($2\,H_2O$) [1]).
3. Glycidsaures „ „ Fumarsäure: „ 0 „
4. „ „ „ Chinon: „ 11,88 „ ($2\,H_2O$).

Endlich sei noch bemerkt, daß es unmöglich ist, die Maleinglycidsäure über die Chloräpfelsäure aus Maleinsäure darzustellen. Wie Lossen gezeigt hat, liefern Fumarsäure und Maleinsäure merkwürdigerweise die identische Chloräpfelsäure, die bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff in die oben erwähnte Fumarylglycidsäure übergeht:



Die Bildung von Maleinglycidsäure aus Maleinsäure bei der Chinonoxydation würde infolgedessen dafür sprechen, daß die Reaktion direkt erfolgt, d. h. ohne die Entstehung eines die Doppelbindung des Maleinsäuremoleküls aufhebenden Zwischenkörpers.

Experimentelle Daten.

1. 0,3 g Wohlscher Oxyfumarsäure, gelöst in 5 ccm Wasser, wurden mit 2 g krystallisiertem Baryumacetat, gelöst in 10 ccm Wasser,

[1]) Auf Grund der Angaben von Fenton und Jones, a. a. O.

versetzt. Es trat sofort eine gelbliche Fällung von undeutlich mikrokrystallinischer Struktur ein. Nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Essigsäure und längerem Stehenlassen wurde abgesaugt, der Niederschlag (0,87 g) sorgfältig mit Wasser gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im unevakuierten Chlorcalcium-Exsiccator getrocknet. 0,3699 g des Baryumsalzes nahmen im Toluolbad um 0,0252 g = 6,81 % ab.

2. 20 g Oxalessigester und 80 g konzentrierte Salzsäure lieferten nach Simons Verfahren (a. a. O.) 3,55 g Oxalessigsäure als weißes krystallinisches Pulver. 1 g davon, gelöst in 15 ccm Wasser, ergaben beim Versetzen mit einer Lösung von Baryumacetat (5 g in 25 ccm Wasser) sofort eine weiße Fällung, die wie die des oxyfumarsauren Baryums äußerst klein- und undeutlich-krystallinisch war. 1,1264 g des, wie oben angegeben, behandelten Baryumsalzes nahmen im Toluolbad um 0,0709 g = 6,29 % ab.

3. 10 g Fumarsäure, nach Lossens Vorschrift (a. a. O.) in der berechneten Menge verdünnter Natronlauge gelöst, zu der Lösung von 6,15 g Chlor in 900 ccm Wasser gefügt und mit verdünnter Natronlauge behandelt, ergaben 15,46 g fumarylglycidsaures Baryum in Gestalt büschel- oder sternförmig zusammenliegender Nädelchen. Durch Lösen in der berechneten Menge verdünnter Salzsäure und Fällen der salzsauren Lösung mit überschüssigem Natriumacetat wurde das Baryumsalz gereinigt, dann mit Alkohol und Äther getrocknet. Das Salz verlor seinen Krystallwassergehalt in unevakuierten Exsiccatoren sowohl über gekörntem Chlorcalcium, als auch über konzentrierter Schwefelsäure vollständig, und zwar über der letzteren in einem gewöhnlichen flachen Exsiccator[1]) etwa viermal so schnell, als über Chlorcalcium in einem Scheiblerschen Exsiccator.

Beide Exsiccatoren waren frisch beschickt und enthielten außer dem Trockenmittel nur das glycidsaure Baryum in gleich großen flachen Krystallisierschalen.

0,8669 g Baryumsalz nahmen über Schwefelsäure nach 93 Stunden um 0,1001 g = 11,5 %, nach 141 Stunden um 0,1037 g = 12,0 % ab; 1,1293 g Baryumsalz über Chlorcalcium nach 93 Stunden um 0,0471 g = 4,1 %, nach 141 Stunden um 0,0768 g = 6,8 % und erst nach 500 Stunden um 11,6 %.

Die einzelnen Werte ergibt die folgende Tabelle (S. 393).

Das so im Exsiccator getrocknete Salz blieb auch im Toluolbad gewichtskonstant. Im Platintiegel verascht, lieferten 0,2616 g Salz 0,1911 g $BaCO_3$ = 50,84 % Ba. Ber. für $C_4H_2O_5Ba$: 51,38 % Ba. Der Glührückstand reagierte schwach alkalisch, enthielt also BaO, woraus sich der etwas zu niedrig gefundene Wert erklärt.

---

[1]) Vgl. Abderhalden, Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden 1, S. 165, Fig. 336.

[2]) Vgl. ebenda, S. 164, Fig. 333.

nach	Gewichtsabnahme in % über H_2SO_4	über $CaCl_2$
45 Stunden	5,5	1,5
93 „	11,5	4,1
141 „	12,0	6,8
165 „	12,02	8,2
213 „	12,09	9,4
261 „	12,0	10,7
285 „	—	10,95
333 „	—	11,31
381 „	—	11,49
429 „	—	11,57
500 „	—	11,62

Die analogen Krystallwasser- und Baryumbestimmungen an dem Salz der aus Chinon erhaltenen Säure sind bereits im experimentellen Teil beschrieben worden (siehe S. 338, S. 343 und S. 369).

5. Traubensäure.

Die Entstehung von Traubensäure aus Chinon (siehe namentlich Versuch I, III, V, VI, VIII und IX) ist wohl am einfachsten so zu erklären, daß sich ein Teil der gebildeten Maleinsäure in die stabilere Fumarsäure umlagert und diese zu Traubensäure oxydiert wird.[1])

Nach Skraup[2]) vermögen manche chemische Prozesse, die sich in Gegenwart von Maleinsäure abspielen, diese durch eine Art Resonanzwirkung in Fumarsäure umzuwandeln. Es ist also sehr wohl möglich, daß die Oxydation von Chinon oder von einem seiner Spaltstücke zu den chemischen Vorgängen gehört, welche eine katalytisch beschleunigende Wirkung auf die Umlagerung der Maleinsäure auszuüben vermögen.

Jedoch bewirken bekanntlich auch starke Mineralsäuren schon in der Kälte die Umwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure; Schwefelsäure wirkt in dieser Richtung bei mittlerer Konzentration am günstigsten.[3]) Die in unmittelbarer Nähe der Anode infolge der Ionenentladung konzentriertere Schwefel-

[1]) Kekulé u. Anschütz, Über Tanatars Bioxyfumarsäure, Ber. 13, 2150 (1880).

[2]) Skraup, Über die Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure, Wien. Mon. 12, 142 (1891).

[3]) Skraup, Über den Übergang der Maleinsäure in Fumarsäure, Wien. Mon. 11, 323 (1890).

säure mag die Fähigkeit haben, die in Rede stehende cis-trans-Umlagerung herbeizuführen. Auch die Annahme einer vorübergehenden lokalen Überhitzung der an der Anode reagierenden Moleküle dürfte den Vorgang erklären.[1])

Eine andere Möglichkeit, die Bildung von Traubensäure zu interpretieren, ist dadurch gegeben, daß die im vorigen Abschnitt erwähnte Maleinglycidsäure, die sowohl mit der Malein- wie mit der Fumarsäure in engem genetischen Zusammenhang steht, als intermediär gebildetes Ursprungsmaterial der Traubensäure angesehen werden kann. Denn, wie bereits erwähnt, liefert nach Lossen (a.a.O.) die isomere Fumarylglycidsäure beim Kochen mit Wasser neben Kohlendioxyd und Aldehyd gleichzeitig Mesoweinsäure und Traubensäure.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.[2])

p-Benzochinon, in verdünnter Schwefelsäure suspendiert und an rotierender Bleianode in einem besonderen Apparate bei geringer Stromdichte und unter Kühlung elektrochemisch oxydiert, ergab die folgenden Oxydationsprodukte: Maleinsäure, Traubensäure, Ameisensäure, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Ferner ließ sich aus der Anodenflüssigkeit durch Ätherextraktion eine Säure von der empirischen Zusammensetzung $C_4H_4O_5$ isolieren, die sehr wahrscheinlich als die bisher noch unbekannte Maleinglycidsäure anzusprechen ist.

Der genetische Zusammenhang aller dieser Reaktionsprodukte mit dem Ausgangsstoff wurde aufzuklären versucht.

Die Zusammensetzung der entweichenden Anodengase (Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd) — und damit die Stromausbeute — wurde während der ganzen Dauer der Elektrolyse in den einzelnen Versuchen fortlaufend bestimmt und in Diagrammen bildlich dargestellt.

Berlin, Chem. Institut der Universität, im Februar 1911.

---

[1]) Vgl. darüber z. B. Wohl, Über Oxyfumar- und Oxymaleinsäure, Ber. 40, 2290 (1907).

[2]) Vgl. auch die Tabelle S. 371.

Mitteilungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.

I. Über Lauronolsäure und Allocampholytsäure.

Eine analytische Studie;

von

J. Bredt.

Nach Woringer[1]) entsteht durch trockene Destillation der Camphansäure oder beim Erhitzen von Bromkamphersäureanhydrid mit Wasser die sogenannte Lauronolsäure; ihr Kalksalz ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem. Beim Eindampfen einer wäßrigen Lösung scheidet das Salz sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit in kleinen, dendritisch verzweigten Nädelchen aus, deren Erscheinung in hohem Grade charakteristisch ist. Das lufttrockene Kalksalz soll bei 130° nach dem Ergebnis von zwei Analysen, deren eine allerdings nur mit 0,0753 g Substanz bewerkstelligt wurde, 3 Mol. Krystallwasser verlieren. Auf dieses Kalksalz mit seinen vermeintlichen 3 Mol. Krystallwasser hat man später, da wo es darauf ankam, die Woringersche Lauronolsäure zu identifizieren oder von anderen isomeren Säuren zu unterscheiden oftmals Bezug genommen.

So soll nach Reyher[2]) das Kalksalz der Lauronolsäure, welche er nach einem modifizierten Verfahren, durch Erhitzen von camphansaurem Baryum auf 200° im Autoclaven gewann, 3 Mol. H_2O enthalten. Der gefundene Wassergehalt war hier allerdings um 1,74 % zu niedrig. Dies wurde aber einer teilweisen Verwitterung des Salzes an der Luft zugeschrieben. O. Aschan[3]) verbesserte das frühere Verfahren der Lauronolsäuregewinnung aus Chlor bzw. Bromkamphersäureanhydrid

[1]) Inaug.-Dsisert., Straßburg 1885, S. 18; vergl. Fittig u. Woringer, Ann. Chem. 227, 9 (1893).

[2]) Inaug.-Dissert., Leipzig 1891.

[3]) Ber. 27, 2116 (1894).

dadurch, daß er solche statt mit Wasser zu erhitzen mit Natriumcarbonat erwärmte.

Er sagt bei Aufzählung der charakteristischen Merkmale der dadurch gewonnenen Lauronolsäure: „Die aus Bromkampfersäureanhydrid erhaltene Lauronolsäure gibt schließlich das nach Woringer besonders charakteristische Calciumsalz $(C_9H_{13}O_2)_2Ca + 3H_2O$." In seinen Struktur- und stereochemischen Studien in der Kampfergruppe[1]) finden sich drei Analysen des Ca-Salzes, welche vom Stud. P. C. Collan ausgeführt wurden, mit einem auf 3 Mol. H_2O annähernd stimmenden, bei Analyse I und II um ca. 1% zu hohen Wassergehalt. Dagegen würde der Kalkgehalt bei Analyse II und III besser zu einem Salz mit 2 Mol. Krystallwasser passen.

Tiemanns Mitarbeiter H. Tigges[2]) gibt an, daß auch das Kalksalz der von Noyes so genannten γ-Lauronolsäure 3 Mol. H_2O enthalte. Er sagt:

„Weder Noyes (Am. Chem. Journ. 16, 502) noch Walker und Henderson (Journ. Chem. Soc. 67, 341) haben aus der γ-Lauronolsäure bzw. allo-campholytischen Säure das von Fittig und Woringer (Ann. Chem. 227, 9) beschriebene äußerst charakteristische Calciumsalz der Lauronolsäure erhalten. Bei der Wiederholung dieses Versuchs erhielten auch wir zunächst ein Calciumsalz, welches sich beim Eindampfen seiner Lösung in Form von unregelmäßigen Krystallkrusten ausschied, durch fraktionierte Krystallisation ließ sich daraus jedoch das reine Calciumsalz in schön ausgebildeten dendritisch verzweigten Prismen gewinnen, welches sich genau so abschied und genau so aussah, wie ein zum Vergleich dargestelltes Calciumsalz aus der nach Fittig und Woringer bereiteten Lauronolsäure.

$(C_9H_{13}O_2)_2Ca + 3H_2O$:	Ber. H_2O	13,50	Ca 10,00
	Gef. H_2O	13,40	Ca 10,40

Es gelang nicht, neben diesem noch ein anderes, einheitlich aussehendes Calciumsalz aus dem Gemenge heraus zu fraktionieren."

---

[1]) Acta societatis scientiarum Fennicae, S. 199.

[2]) Ber. 33, 2947 (1900).

Es soll nun gezeigt werden, daß die Lauronolsäure, welche aus Camphansäure nach dem Verfahren von Fittig und Woringer oder aus Chlorcamphersäureanhydrid nach Aschan entsteht, entgegen der bisherigen Angabe in ihrem charakteristischen in der Hitze ausfallenden Calciumsalz nicht 3, sondern nur 2 Mol. Krystallwasser enthält.

Experimenteller Teil.

mitbearbeitet von Dipl.-Ing. **Paul Marres.**

1. Die Lauronolsäure wurde nach dem Verfahren von Fittig und Woringer durch trockene Destillation der Camphansäure unter Berücksichtigung der von Aschan[1]) vorgeschlagenen Verbesserung dargestellt.

Die so gewonnene Lauronolsäure zeigte den Sdp. 129° bei 11,5 mm und gab bei der Analyse:[2])

---

[1]) Ber. **27**, 3507 (1894).

[2]) Die neuerdings ergangene Aufforderung der Redaktionen chemischer Zeitschriften an ihre Mitarbeiter zur möglichst kurzen Abfassung der Beiträge ist sehr zu begrüßen.

Auch durch die Art der Wiedergabe von analytischen Resultaten kann an Raum gespart werden. Dabei ist jedoch, wie bereits früher (Ann. Chem. **226**, 255 [1884]) erörtert wurde, der Kontrolle wegen nicht zulässig, die direkten Ergebnisse der Analyse zu verschweigen und nur die aus ihnen berechneten Prozentzahlen mitzuteilen, z. B. ist es nicht gleichgültig zu wissen, daß eine Analyse, wie die vorerwähnte von Woringer, nur mit 0,0753 g Substanz zustande gekommen ist.

Die von Herrn Collegen E. von Meyer (in diesem Journ. **82**, 521 [1910]) empfohlene Gegenüberstellung der Analysenzahlen bedeutet, im Vergleich zu der bisher gebräuchlichen, eine nicht unbeträchtliche Raumersparnis. Was die daselbst angeführte, von mir empfohlene noch kürzere Schreibweise betrifft, welche nicht die berechneten Werte neben die gefundenen stellt, sondern die Differenz beider und damit die Zahl anbt, welche man für die Beurteilung der Analyse wissen muß, so ließe sich dagegen folgendes einwenden: sind Analysen unrichtig berechnet, wie in den (Ann. Chem. **226**, 255) von mir berührten Fällen, so läßt sich bei alleiniger Angabe der Prozentdifferenz nicht feststellen, ob der Fehler in der gefundenen oder der berechneten Zahl steckt. Ich schlage daher vor, wie in den hier ausgeführten Beispielen, die theoretisch berechnete Zahl in Klammer vor die gefundene Prozent-Differenz zu stellen, dann ist mit der abgekürzten Schreibweise alles Erforderliche zum Ausdruck gebracht. B.

0,1742 g Subst. 0,4482 g CO_2 0,1400 g H_2O
Gef. $C_9H_{14}O_2$ f. C (70,13) + 0,04 % H (9,09) — 0,16 %

Zur Darstellung des Calciumsalzes wurde die Lauronolsäure mit viel Wasser und überschüssigem Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaktion auf dem Wasserbade digeriert, in der Kälte nach längerem Stehenlassen abfiltriert und der Niederschlag auf dem Filter wiederholt mit kaltem Wasser ausgelaugt. Die Lösung wurde in einem Becherglas auf dem Wasserbad eingeengt, bis sich das Calciumsalz in der schon von Woringer beobachteten Form dendritisch verzweigter Nädelchen in der Hitze ausschied. Nachdem sich eine zur Analyse hinreichende Menge abgesetzt hatte, wurde heiß filtriert. Die Mutterlauge wurde zur weiteren Krystallisation eingeengt. Auf diese Weise haben wir das Kalksalz fraktioniert zur Abscheidung gebracht.

Die Kalksalze aus vier verschiedenen Fraktionen wurden lufttrocken analysiert:

0,1906. 0,2026. 0,3660. 0,2423 g verloren bei 115°—120° 0,0180. 0,0190. 0,0353. 0,0233 g H_2O und gaben 0,0668. 0,0718. 0,1284. 0,0885 g $CaSO_4$.

Gef. $(C_9H_{13}CO_2)_2Ca + 2\,aq$: f. aq. (9,42) + 0,02. — 0,05. + 0,22. + 0,19
f. Ca (10,47) — 0,16. — 0,04. — 0,15. + 0,27

Die gefundene Prozentdifferenz im Durchschnitt dieser 4 Analysen beträgt für 2 aq. + 0,1 und für Ca — 0,02; sie würde betragen bei der bisherigen Annahme von 3 aq. für aq. — 4,07! und für Ca + 0,45.[1])

Die Lauronolsäure, anderseits durch Zersetzen des Chlorcamphersäureanhydrids vom Smp. 236° mittels Na_2CO_3-Lösung gewonnen, zeigte den Sdp. 130° bei 12 mm und gab bei der Analyse:

0,2448 g Subst. 0,6297 g CO_2 0,1978 g H_2O
Gef. $C_9H_{14}O_2$ f. C (70,13) + 0,05 % H (9,09) — 0,11 %

Das Calciumsalz wurde in der vorher beschriebenen Weise

[1]) Das Calciumsalz der Woringerschen Lauronolsäure verliert bei 100° nach zahlreichen Bestimmungen, die der Raumersparnis wegen hier nicht mit Zahlen angeführt sind, annähernd ein Mol. Krystallwasser, das zweite Mol. entweicht erst sehr allmählich bei 115°—120°. Über 120° erhitzt, erleidet das Calciumsalz langsam eine tiefer greifende Zersetzung, welche sich durch einen karamelartigen Geruch zu erkennen gibt. Diese Zersetzung dürfte die Ursache sein, daß die Wasserbestimmungen früher stets um mehrere Prozente zu hohe Werte ergeben haben.

dargestellt und die zwei zuerst abgeschiedenen Fraktionen lufttrocken analysiert.

0,2505. 0,2221 g verloren bei 115°—120° 0,0235. 0,0211 g H_2O und gaben 0,0889. 0,0779 g $CaSO_4$.

Gef. $(C_8H_{13}CO_2)_2Ca + 2\,aq$: f. aq (9,42) — 0,04. + 0,08. Ca (10,47) — 0,03. — 0,15.

Die gefundene Prozentdifferenz im Durchschnitt dieser beiden Analysen beträgt für 2 aq. + 0,02 und für Ca — 0,09%; sie würde betragen bei der bisherigen Annahme von 3 aq. für aq. — 4,06! und für Ca + 0,38%.

Walker und Henderson[1]) unterwarfen im Jahre 1895 das Kaliumsalz des Camphersäure-allo-äthyl-esters der Elektrolyse und erhielten dabei eine mit der Lauronolsäure gleich zusammengesetzte ungesättigte Säure, die Allo-Campholytsäure; ihr Calciumsalz zeigte die eben geschilderten charakteristischen Eigenschaften des lauronolsauren Calciums und gab bei der Analyse auf die Zusammensetzung $(C_9H_{13}O_2)_2Ca + 2\,H_2O$ genau stimmende Zahlen. Kurz vorher hatte Noyes[2]), ausgehend von α-Campheramidsäure[3]) durch Zerzetzung der daraus gewonnenen Dihydroaminolauronolsäure (Aminolauronsäure) mit salpetriger Säure die Isolauronolsäure erhalten, welche später γ-Lauronolsäure genannt wurde. Die Analyse des Calciumsalzes dieser Säure ergab einen Gehalt von 2 Mol. Krystallwasser. Hauptsächlich aus diesem Grunde wurde die Allo-Campholytsäure sowohl von Walker und Henderson als von Noyes mit der γ-Lauronolsäure für identisch erklärt, eine Anschauung, die in die Lehr- und Handbücher der Chemie übergegangen ist.

Später[4]) zeigten W. A. Noyes und Taveau, daß die so-

[1]) Journ. Chem. Soc. 67, 340 (1895); Chem. Centr. 1895, I, S. 960.

[2]) Am. Chem. Journ. 16, 508 (1894); Ber. 28, 553 (1895).

[3]) Über die Bezeichnung α und β bei den Camphersäuren vergl Ann. Chem. 328, 339 (1905). Es wird hier auf die Verwechselung dieser Buchstaben hingewiesen, die offenbar dazu geführt hat, daß die Bezeichnung bei Noyes eine andere ist, als in Beilsteins Handbuch (Ergänzungsband I, S. 665). In Anbetracht dieser Unstimmigkeit scheint es ratsam, die von Brühl vorgeschlagene eindeutige Bezeichnung ortho- und allo- für die beiden Carboxyle der Camphersäure ausschließlich zu benutzen.

[4]) Am. Chem. Journ. 35, 384 (1906).

genannte γ-Lauronolsäure ein Gemenge ist, bestehend aus einer festen Säure $C_8H_{13}CO_2H$ vom Smp. 152°—154° und einer flüssigen Säure von gleicher Zusammensetzung. Das Calciumsalz der festen Säure enthält nur ein Mol. Krystallwasser.[1])

Demnach darf man die Allo-Campholytsäure nicht mehr als identisch mit γ-Lauronolsäure ansehen. Anderseits hatten schon Walker und Henderson gezeigt, daß Allo-Campholytsäure dasselbe Campholacton vom Smp. 50° und das gleiche Brom-Campholacton (Sdp. 187°) bildet wie die Woringersche Lauronolsäure. Dazu kommt die von uns nachgewiesene Übereinstimmung im Krystallwassergehalt ihrer Calciumsalze, wodurch die Identität der Woringerschen Lauronolsäure mit Allocampholytsäure sehr wahrscheinlich gemacht ist, wenn auch in bezug auf optische Drehung dieser Verbindungen und die Schmelzpunkte ihrer Amide noch abweichende Angaben seitens der verschiedenen Autoren vorliegen.[2])

II. Über die Konstitution der Woringerschen Lauronolsäure, der Bihydrolaurolactone (Campholactone) und des Laurolens;

von

J. Bredt.

Auf der Naturforscherversammlung zu Bradfort 1900 entwickelten Lapworth und Lenton[3]) eine neue Anschauung über die Konstitution der Fittig-Woringerschen Lauronolsäure und ihrer Derivate. Sie nahmen an, daß beim Zerfall der Camphansäure (I) in Kohlensäure, Bihydrolaurolacton

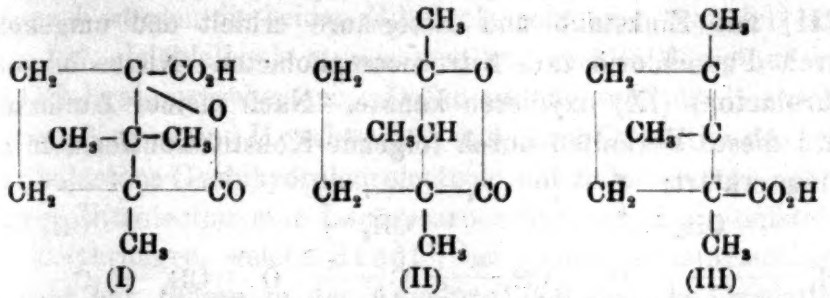
---

[1]) Diese Säure entsteht auch bei der trockenen Destillation der Dehydrocamphersäure in Begleitung einer flüssigen Säure (Ber. **36**, 1286 [1902]). Wir werden demnächst über Dehydrocamphersäure und ihre Zersetzungsprodukte eingehend berichten.

[2]) Noyes, Am. Chem. Soc. **32**, 1069 (1910), hält die Allo-Campholytsäure neuerdings für ein Gemenge; nach Auffassung von Perkin, Chem. Soc. **73**, 815 (1898), soll sie stereoisomer mit Lauronolsäure sein.

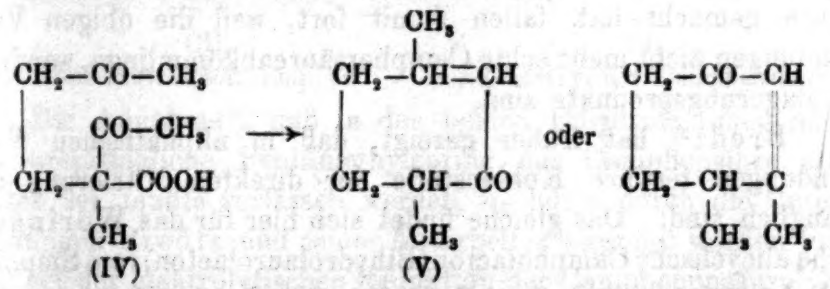
[3]) Brit. Assoc. Report. 1900, Chem. Soc. **77/78**, 1057 (1900); **79**, 1289 (1901).

(Campholacton) (II) und Lauronolsäure (III) von den beiden gem-Methylen der Camphansäure das eine an den benachbarten methylfreien Kohlenstoff wandere:



(I) (II) (III)

Durch Oxydation der Lauronolsäure mit Kaliumpermanganat entsteht nach Angabe von Tiemann und Tigges[1]) das Laurenon. Aus obiger Lauronolsäureformel (III) läßt sich die des Laurenons (V) ungezwungen ableiten, wenn man als Zwischenprodukt der Oxydation eine Diketonsäure (IV) annimmt, welche sich unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser zu Laurenon (V) kondensiert:



(IV) (V)

Diese von Lapworth und Lenton aufgestellte Laurenonformeln genügen auch den von Tiemann und Tigges hervorgehobenen Bedingungen für die Entstehung eines Oxaminoxims nach der von Harries[2]) ermittelten Gesetzmäßigkeit und der Umwandlung dieses Oxims in eine Nitrosoverbindung nach der Pilotyschen Regel.[3])

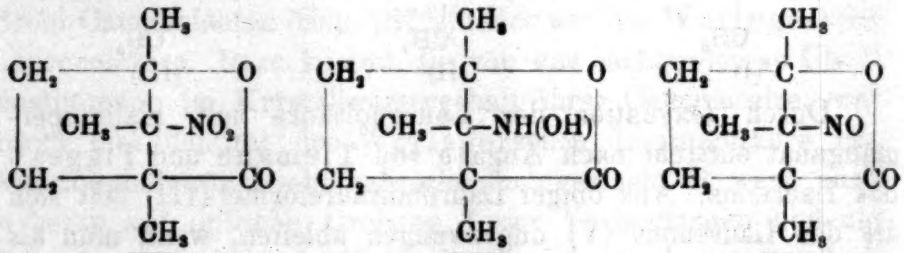
Die von Piloty gemachte Annahme, daß beständige Nitrosoverbindungen nur von solchen Hydroxylaminen gebildet werden können, in denen der NH(OH)-Rest an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, trifft andererseits und in gleicher

[1]) Ber. **33**, 2950 (1900).

[2]) Ber. **30**, 280, 2726 (1897); **31**, 1371 (1898); Knövenagel, Ann. Chem. **304**, 224 (1898).

[3]) Ber. **31**, 219 (1898).

Weise für das Hydroxylamincampholacton (Hydroxylaminbihydrolaurolakton) (VIII) zu, welches S. B. Schryver[1]) durch Reduktion des Nitrocampholactons (Nitrobihydrolaurolactons) (VII) mit Zinkstaub und Essigsäure erhielt und umgekehrt durch Ferrichlorid zum Nitrosocampholacton (Nitrosobihydrolaurolacton) (IX) oxydieren konnte. Nach meiner Auffassung wird dieses Verhalten durch folgende Konstitutionsformeln allseitig erklärt:



(VII) (VIII) (IX)

Die Einwände, welche Schryver auf Grund seiner Beobachtungen gegen die Bredtsche Formulierung der Camphersäure gemacht hat, fallen damit fort, weil die obigen Verbindungen nicht mehr echte Camphersäureabkömmlinge, sondern Umlagerungsprodukte sind.

Bredt[2]) hat früher gezeigt, daß in aliphatischen Verbindungen tertiäre Kohlenstoffe der direkten Nitrierung zugänglich sind. Das gleiche findet sich hier für das Woringersche alicyclische Campholacton (Bihydrolaurolacton) vom Smp. 50° (II) bestätigt, aus dem nach Schryver durch Nitrierung mit konzentrierter Salpetersäure Nitrobihydrolaurolacton (Nitrocampholacton) (VII) entsteht.

Neuerdings gelangten Noyes und Homberger[3]), ausgehend vom Isobihydrolaurolacton[4]) (Isocampholacton) Smp. 32°, durch Nitrieren gleichfalls zu einem Nitrolacton von derselben Zusammensetzung. Dieses Nitrolacton ist wahrscheinlich

---

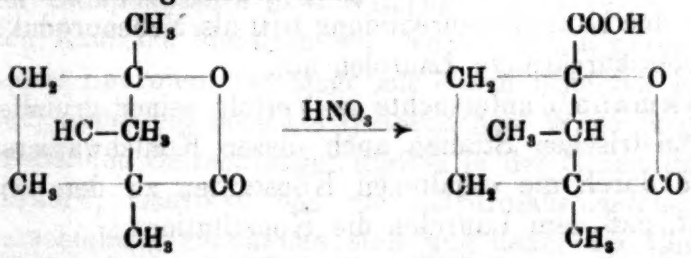
[1]) Chem. Soc. 73, 559 (1898); Chem. Centr. 1898, I, S. 1170.

[2]) Ber. 32, 3662 (1900).

[3]) Am. Chem. Soc. 32, 1665 (1910); Chem. Centr. 1911, I, S. 895.

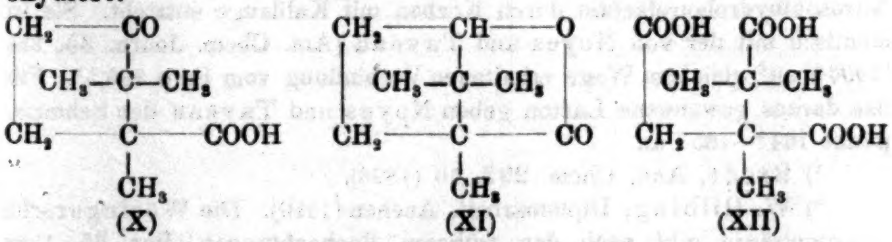
[4]) Bredt, Houben u. Levy, Ber. 35, 1291 (1902). Die Bezeichnungen Bihydrolaurolacton und Isobihydrolaurolacton sind in dieser früheren Abhandlung umgekehrt gebraucht und werden zweckmäßig, um Übereinstimmung mit der herrschenden Literatur herbeizuführen, vertauscht, wie oben geschehen ist.

stereoisomer mit dem obigen Nitrobihydrolaurolacton (VII) und so aufzufassen, daß die Nitrogruppe und das am selben Kohlenstoff stehende Methyl ihre Plätze vertauscht haben. Demnach würden die beiden Bihydrolaurolactone, Smp. 50° und Smp. 32°, gleichfalls als raumisomer, und zwar in Bezug auf den CH_3CH-Rest anzusehen sein. Dafür spricht auch die Beobachtung von Noyes und Homberger, daß durch Oxydation des Isocampholactons (Isobihydrolaurolactons) mit Salpetersäure neben obigem Nitrolacton eine Lactoncarbonsäure: $C_9H_{12}O_4$ entsteht. Die Erfahrungen, welche Bredt[1]) bei γ-methylierten Lactonen gemacht hat, führen zu der Annahme, daß hier die Oxydation in einer den früheren Beispielen analogen Weise nach folgendem Schema stattgefunden hat:



Isobihydrolaurolacton, Smp. 32° α-β-Dimethyl-nor.-Camphansäure.

Die Annahme[2]), daß in den beiden Bihydrolactonen noch der ursprüngliche Pentamethylenring der Camphersäure enthalten sei, mußte verlassen werden, nachdem durch die Untersuchungen Bredts und seiner Mitarbeiter[3]) gezeigt worden war, daß bei der elektrolytischen Reduktion der Camphononsäure (X) ein Lacton vom Smp. 161° entsteht, welches von den Bihydrolaurolactonen durchaus verschieden ist. Dieses Camphononolacton (XI) wird durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure ebenso glatt wie Camphononsäure (X) zu Camphoronsäure (XII) oxydiert:



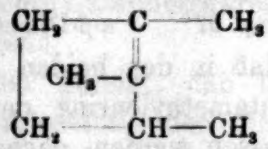
[1]) Ber. **32**, 3661 (1899); Ann. Chem. **366**, 56 (1909).
[2]) Ber. **35**, 1292 (1902).
[3]) Ann. Chem. **366**, 1 (1909). Durch elektrolytische Reduktion der

Bekanntlich werden auch Campher, Camphersäure und Camphansäure bei der gleichen Behandlung zu Camphoronsäure oxydiert.[1]) Daraus ergibt sich mit Sicherheit, daß Camphononolactone (XI) den gem-dimethylierten Pentamethylenring enthält, und somit ein echtes Campherderivat ist. Durch Oxydation der beiden Bihydrolaurolactone[2]) mit Salpetersäure konnte dagegen keine Spur von Camphoronsäure nachgewiesen werden, eine Tatsache, die sich durch die vorstehend diskutierte Atomverschiebung bei der Entstehung dieser Verbindungen erklären läßt.

Die Camphoronsäure hat sich also auch in diesem Fall als Standard für die Erkennung wirklicher Campherabkömmlinge erwiesen.

Bei der Lauronolsäurebildung tritt als Nebenprodukt häufig das kohlensäureärmere Laurolen auf.

Eykmann[3]) untersuchte in Verfolg seiner grundlegenden refraktometrischen Studien auch diesen Kohlenwasserstoff, er gelangte durch die erhaltenen Konstanten zu dem wichtigen Resultat, daß dem Laurolen die Konstitution:



Camphononsäure an Quecksilberkathoden haben wir zwei stereoisomere Oxysäuren erhalten: die cis-Camphonolsäure, Smp. 189°—190°, und die cis-trans-Camphonolsäure, Smp. 248°—249°. Da die Trennung der beiden Isomeren mit Schwierigkeiten verbunden ist, haben wir in der vorläufigen Mitteilung den Smp. der cis-Säure zu hoch angegeben. Die cis-Säure geht durch trockene Destillation in das Camphononolacton, Smp. 161°, über. Wir haben uns davon überzeugt, daß die cis-Säure auch aus dem von Bredt, Houben und Levy (Ber. 35, 1286 [1902]) gewonnenen Nitrosobihydrolaurolactam durch Kochen mit Kalilauge entsteht. Sie ist identisch mit der von Noyes und Taveau (Am. Chem. Journ. 35, 386 [1906]) auf gleichem Wege erhaltenen Verbindung vom Smp. 189,5°. Für das daraus gewonnene Lacton geben Noyes und Taveau den Schmelzpunkt 164°—165° an.

[1]) Bredt, Ann. Chem. 292, 56 (1896).

[2]) W. Hilbing, Diplomarbeit, Aachen (1910). Die Woringersche Lauronolsäure gibt nach den früheren Beobachtungen (Ber. 35, 1288 [1902]) mit Permanganat oder Salpetersäure ebenfalls keine Camphoronsäure.

[3]) Chem. Weekblad Nr. 45 (1906); Nr. 4 (1907); Chem. Centr. 1907, II, S. 1208.

zukommen müßte, eine Annahme, die mit der obigen für Lauronolsäure gegebenen Formulierung (III) in bestem Einklang steht.

Noyes[1]) bestätigte die Eykmannsche Auffassung von der Konstitution des Laurolens auf rein chemischem Wege, indem er bei der Oxydation mit Permanganat ein Diketon in teils flüssiger, teils fester Form gewann, welches wahrscheinlich zu der obigen hypothetischen Ketonsäure (IV) in Beziehung zu bringen ist. Zur Oxydation verwandte er ein Laurolen, welches er aus Dihydroaminolauronolsäure (Aminolauronsäure) mit salpetriger Säure oder aus Nitrosobihydrolaurolacton durch Zersetzen mit Kalihydrat erhalten hatte. Er nimmt dabei an, daß das so gewonnene Laurolen mit dem durch trockene Destillation der Camphansäure bzw. Woringerschen Lauronolsäure erhaltenen Laurolen identisch sei. Noyes und Kyriakides[2]) haben dieses Laurolen, vermengt mit einem isomeren Kohlenwasserstoff, außerdem noch auf synthetischem Wege dargestellt. Die vorstehenden Betrachtungen gipfeln in der Erkenntnis, daß Lauronolsäure, Laurolen und die Bihydrolaurolactone durch Methylverschiebung entstanden sind und daher der Campher-säurereihe nicht mehr zugehören.

Ähnliche Wanderungen eines Methyl aus der gem-Dimethylgruppe an benachbarte Kohlenstoffe haben schon früher Baeyer nnd Villinger[3]), z. B. bei Isogeraniolen und Ionen, beobachtet.

---

[1]) Am. Chem. Soc. 31, 669, 1369 (1909); 32, 1068 (1910); Chem. Centr. II, S. 801 (1909); II, S. 1209 (1910).

[2]) Am. Chem. Soc. 32, 1064 (1910).

[3]) Ber. 32, 2429 (1899).

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XCV. Über Pseudobasen der Pyridinreihe;

von

W. König.

Eine im letzten Heft der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft erschienene interessante Publikation von A. Kaufmann und P. Strübin[1]) gibt mir Veranlassung zu nachstehender Mitteilung.

Die genannten Forscher kommen in ihrer Arbeit zu sehr bemerkenswerten Ergebnissen bezüglich der Konstitution derjenigen „Pseudoammoniumbasen", welche sich von cyclischen, quaternären Ammoniumsalzen ableiten. Sie legen dar, daß fast alle Umsetzungen dieser Gruppe von Verbindungen eindeutig zu erklären sind, wenn man annimmt, daß letztere eine Doppelnatur besitzen, wonach sie teils als Oxydihydrobasen oder Carbinole, teils als ungesättigte Aminoaldehyde fungieren können. Es wird dann weiterhin angedeutet, welche Beziehungen zwischen diesen Pseudobasen und verschiedenen, aus ihnen hervorgehenden, hinsichtlich ihrer Konstitution aber bisher umstrittenen Farbstoffklassen — den sogenannten Cyaninen und Isocyaninen — bestehen.

Ich möchte mir nun den Hinweis erlauben, daß ich bereits vor einer Anzahl von Jahren in meiner Habilitationsschrift[2]) einen Teil der von den genannten Autoren diskutierten Fragen erörtert habe und dabei zu ganz ähnlichen Schlüssen gelangt bin. Im folgenden will ich deshalb die dort entwickelten Anschauungen der Allgemeinheit zugänglich machen.

Während die bisherigen Arbeiten über cyclische Pseudoammoniumbasen sich im wesentlichen auf Abkömmlinge des Chinolins, Isochinolins und Acridins beschränkten, habe ich

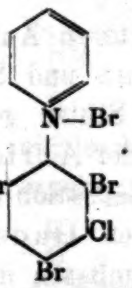
---

[1]) Ber. 44, 680.

[2]) „Beiträge zur Chemie der Pyridinfarbstoffe", Würzburg 1907.

einige Pseudobasen der Pyridinreihe untersucht. Man kann derartige Substanzen sehr leicht auf demselben Wege darstellen, der Decker[1]) zu verschiedenen analogen Chinolinderivaten geführt hat, indem man nämlich ein möglichst schwaches Alkali — am besten hat sich Ammoniumkarbonat bewährt — unter Kühlung auf die entsprechenden quaternären Pyridiniumsalze einwirken läßt. Unter letzteren sind besonders gewisse Arylpyridiniumsalze geeignet, wie sie sich bequem durch Spaltung der von Zincke[2]) und von König[3]) beschriebenen aus primären Aminen entstehenden Pyridinfarbstoffe gewinnen lassen. Die so erhaltenen Pseudobasen zeichnen sich vor den entsprechenden alkylierten Körpern der Chinolinreihe durch relativ größere Beständigkeit aus. Diese ist im allgemeinen um so beträchtlicher, je mehr Wasserstoffatome in dem betreffenden Aryl durch negative Substituenten — Nitrogruppen oder Halogenatome — ersetzt sind. So wurde beispielsweise aus dem weiter unten näher zu beschreibenden 2,4,6-Tribrom-3-chlorphenylpyridiumchlorid I eine hellgelbe Pseudobase gewonnen, die einer von Decker[4]) aus 5-Nitro-3-Bromchinolinjodmethylat mit Alkali erhaltenen Verbindung in ihren äußeren Eigenschaften zum Verwechseln ähnlich ist.

I



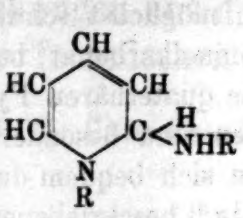
Was nun die Struktur dieser Pseudobasen anbelangt, so sei zunächst hervorgehoben, daß diese aufs engste verwandt sein muß mit der Struktur der oben erwähnten Pyridinfarbstoffe, denn diese lassen sich leicht aus den Pseudobasen erhalten, wie ja umgekehrt letztere aus jenen zu gewinnen sind.

Für diese Pyridinfarbstoffe kamen nun von vornherein zwei Formeln in Betracht: eine mit geschlossenem Ring (II),

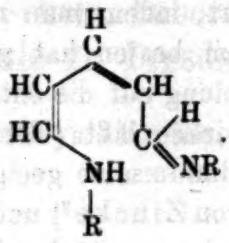
---

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 179.
[2]) Ann. Chem. 330, 361; 333, 296.
[3]) Dies. Journ. [2] 69, 105; 70, 19. [4]) Das. 45, 179.

wonach sie als Dihydropyridinderivate erscheinen, und eine mit offener Kette (III), durch die sie als Abkömmlinge des Glutaconaldehyds charakterisiert wird:

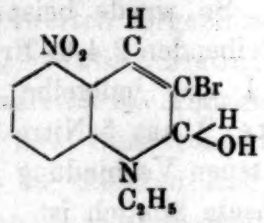


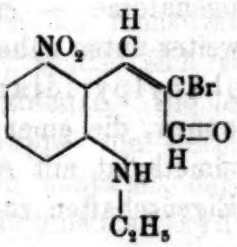
II



III

Genau dasselbe Verhältnis wiederholt sich bei den Pseudobasen. Hier stehen sich seit Jahren ebenfalls zwei Meinungen gegenüber. Nach Deckers Ansicht sollen jene Verbindungen Oxydihydrobasen sein, z. B. (IV), nach Rosers Meinung dagegen Aminoaldehyde (V):

IV 

V 

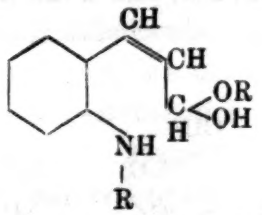
Zu Gunsten der letzteren Auffassung hat Gadamer[1]) — wie dies auch Kaufmann und Strübin gebührend hervorheben — eine wichtige Stütze geliefert, indem er nachwies, daß auch die Carbinole der Acridinreihe typische Aldehydreaktionen, nämlich Kondensation mit Hydroxylamin und para-Amidodimethylanilin, zeigen. Gadamer kommt zu dem Schluß, daß „die Pseudoammoniumbasen durch eine eigenartige Tautomerie gekennzeichnet seien, die drei Isomere ermögliche (echte Ammoniumbase, Carbinol und Aldehyd), daß aber von diesen eines bisweilen wegen zu geringer Beständigkeit keine Derivate liefere. Die Triphenylmethanfarbstoffe bildeten eine besondere Gruppe von Basen, bei denen aus strukturellen Gründen die Aldehydform ausgeschlossen sei."

Diese Ansicht erscheint auch mir durchaus plausibel. Es ist kein Grund einzusehen, warum man sich gegen die Annahme einer solchen Tautomerie sträuben soll, bloß weil diese eine

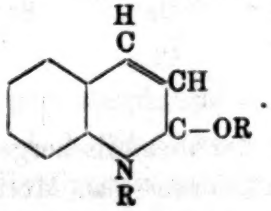
[1]) Arch. Pharm. 243, 12 ff.

abwechselnde Öffnung und Schließung des Ringes mit sich bringen würde. Im Grunde liegen die Verhältnisse nicht anders wie bei der Tautomerie der Säureamide.

Von diesem Gesichtspunkt aus habe ich denn auch bereits in meiner oben zitierten Schrift[1]) genau dieselbe Erklärung für die Bildung der Chinolinalkyloxyde gegeben, welche Kaufmann und Strübin in ihrer Arbeit anführen. Es stellen demnach diese Anhydridbildungen nur Sonderfälle des viel allgemeineren Vorgangs dar, bei welchem ein Austausch der Hydroxylgruppe einer Pseudobase gegen Alkoxyl erfolgt. Für diese Alkoholatbildung, die ja ihrem Endresultat nach eigentlich eine Ätherifikation ist, hat Decker[2]), von der Oxydihydrobasenstruktur ausgehend, seinerzeit eine Erklärung versucht, die heute ziemlich gezwungen erscheint und in Berücksichtigung der Gadamerschen Arbeiten als überwunden betrachtet werden muß. Der Vorgang wird dagegen ganz durchsichtig, wenn man die Aldehydaminformel zu Grunde legt und das intermediäre Auftreten von Carbonyladditionsprodukten (VI)

VI 

annimmt, die dann natürlich sehr leicht unter Wasserabspaltung in die „Alkoholate" (VII) übergehen können:

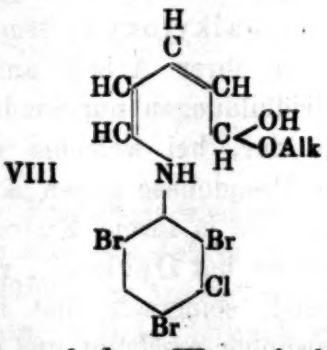
VII 

Die primäre Bildung der Additionsprodukte VI ist nun bislang noch nicht einwandfrei erwiesen worden, weil sie, wie Kaufmann und Strübin meinen, zu unbeständig seien. Diese Ansicht ist jedoch irrtümlich, denn es ist mir gelungen, in der Pyridinreihe und zwar speziell bei der oben erwähnten Pseudobase aus Tribromchlorphenylpyridiniumbromid derartige

[1]) A. a. O., S. 23. [2]) Ber. 33, 1715.

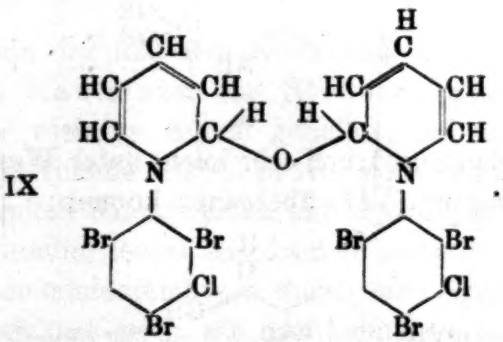
additionelle Verbindungen als relativ recht beständige Substanzen zu isolieren. Sie stellen im Gegensatz zu den gelb gefärbten Deckerschen Alkoholaten nahezu farblose Nädelchen dar, die aller Wahrscheinlichkeit nach die Konstitution VIII besitzen:

VIII



Beim Erhitzen auf dem Wasserbade erleiden sie eine Veränderung derart, daß sich unter Abspaltung von Alkohol und Wasser — von denen der erstere im Falle der Äthylverbindung durch die Jodoformreaktion nachgewiesen wurde — eine gelbe Substanz bildet, die zwar noch nicht näher untersucht worden ist, aber wahrscheinlich das Alkyloxyd IX darstellt:

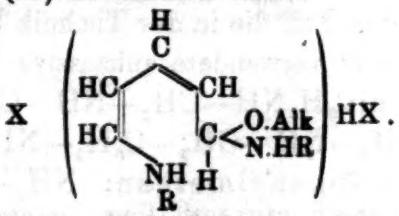
IX



Der Methyläther, der ebenfalls hergestellt wurde, verwandelt sich beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol in das entsprechende Äthylat, aus welchem umgekehrt beim Erhitzen mit größeren Mengen Methylalkohols wieder die ursprüngliche Substanz entsteht. Es findet also die gleiche, offenbar auf Massenwirkung beruhende Verdrängung eines Alkoxyls durch ein anderes statt, wie sie allgemein bei den korrespondierenden Chinolinderivaten beobachtet worden ist.

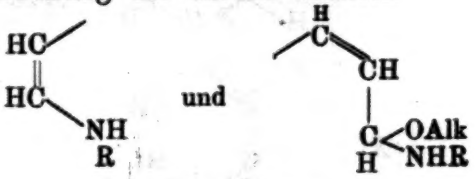
Die Existenz dieser Verbindungen scheint mir ausschlaggebend zu sein für die Auffassung, daß die Oxydihydrobasen

auch als Aldehyde reagieren können; sie vermehrt ferner die Zahl der Analogien zu den Pyridinfarbstoffen, denn die meisten von diesen bilden ebenfalls recht beständige Alkoholate, denen nur die Formel (X) zukommen kann:

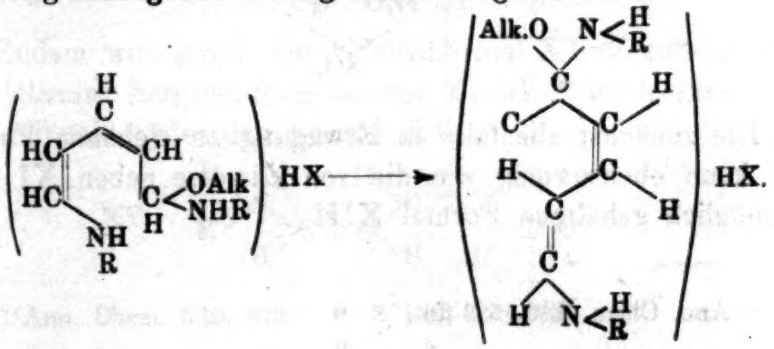


Daß jene Pseudobasenalkoholate eine verhältnismäßig so geringe Tendenz zum Ringschluß zeigen, ist vielleicht so zu erklären, daß das in der Arylamidogruppe vorhandene Imidwasserstoffatom dadurch stark in seiner Reaktionsfähigkeit gegenüber der Hydroxylgruppe beeinträchtigt ist, daß die im Aryl befindlichen negativen Substituenten ihm gegenüber kräftige Partialaffinitäten betätigen. In den Deckerschen Oxydihydrobasen, bei denen am Stickstoff ein positives Alkyl sitzt, ist dies nicht der Fall, und darum erfolgt hier bei Einwirkung von Alkohol der Wasseraustritt ohne weiteres.

Bei den Pyridinfarbstoffen wird man sogar ein direktes Abstoßungsbestreben zwischen den beiden in Frage kommenden Arylamidogruppen annehmen dürfen, welches so groß ist, daß eine Drehung der beiden Hälften



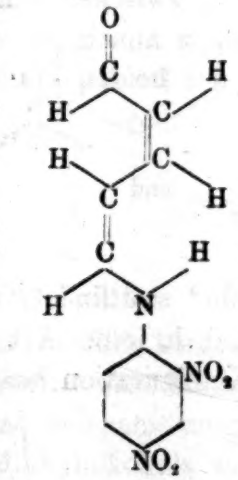
der Moleküle um je 90° stattfindet, wodurch Gleichrichtung der Doppelbindungen, d. h. eine Art chinoide, die intensive Färbung erzeugende Konfiguration hergestellt wird:



Daß auch in anderen Fällen eine derartige Abstoßungstendenz zwischen Arylamidogruppen besteht, lehrt die bekanntlich äußerst große Neigung der Hydrazokörper zur Umlagerung in Benzidine bzw. Semidine. Noch besser paßt zum Vergleich mit dem vorliegenden Fall die in der Technik beim sogenannten „Neufuchsinverfahren" verwendete sukzessive Überführung von Methylendianilin: $C_6H_5NH—CH_2—NH—C_6H_5$ in p-Amidobenzylanilin: $C_6H_5—NH—CH_2—C_6H_4—NH_2$ und schließlich in p,p-Diamidodiphenylmethan: $NH_2—C_6H_4—CH_2—C_6H_4—NH_2$. Der Unterschied besteht nur darin, daß bei den Pyridinfarbstoffen eine so gewaltsame Umlagerung, wie in dem angeführten Beispiel, gar nicht nötig ist, da eben schon eine bloße Drehung ihrer beiden Molekülhälften die zwei N-Atome hinreichend voneinander entfernt.

Nach den oben gepflogenen Erörterungen wird man nunmehr auch für das aus Dinitrophenylpyridiniumchlorid entstehende sogenannte „rote Alkaliprodukte" Zinckes[1]) die Aldehydformel als weitaus besten Ausdruck ihrer Konstitution ansehen müssen, zumal wenn man sie in der durch nachstehendes Bild (XI) gekennzeichneten sterischen Konfiguration schreibt:

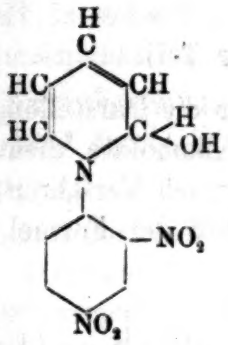
XI

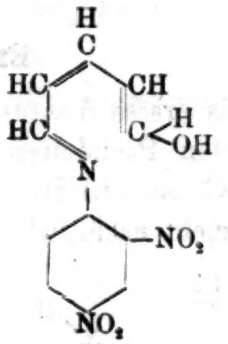


Die zunächst ebenfalls in Erwägung zu ziehende Formel XII kann ebensowenig wie die von Zincke neben XI noch für möglich gehaltene Formel XIII

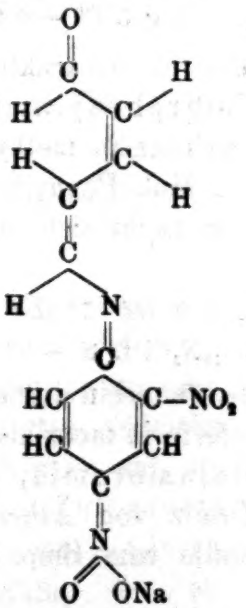
---

[1]) Ann. Chem. 330, 363 ff.

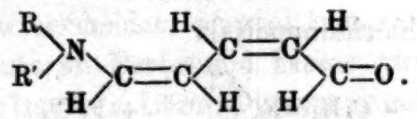
XII 

XIII 

in Betracht kommen, weil die rote Pseudobase 1. glatt ein Phenylhydrazon[1]) bildet und weil sie 2. mit starker Natronlauge, insbesondere bei Gegenwart von Alkohol, ein tiefgefärbtes, labiles Natriumsalz liefert, dessen Bildung nur durch das Vorhandensein eines Zinnwasserstoffatoms erklärbar ist; denn diesem Salz kann ja kaum eine andere als die nachstehende Formel (XIV) zuerteilt werden:

XIV. 

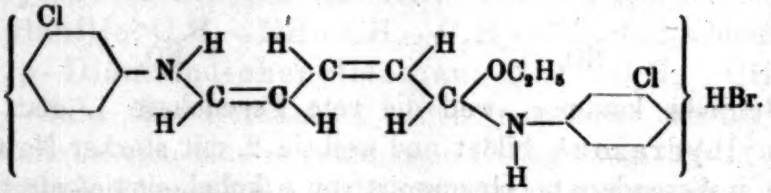
Zudem wird durch die Aldehydformel XI ein vollständiger Parallelismus hergestellt zu den von Zincke[2]) entdeckten Arylalkylaminoaldehyden der Formel XV.

XV 

[1]) Ann. Chem. 330, 370. [2]) Das. 338, 127.

Experimenteller Teil.

Als erstes Ausgangsmaterial für die Darstellung der oben erwähnten Pseudobase und ihrer Alkoholate diente der aus meta-Chloranilin nach dem bekannten Verfahren mit Bromcyan leicht erhältliche Pyridinfarbstoff der Formel



Er krystallisiert aus Alkohol in roten, blauschimmernden Nadeln vom Smp. 165° und färbt tannierte Baumwolle scharlachrot an.

0,3113 g Substanz 0,3229 g Halogensilber.

$C_{17}H_{18}N_2Cl_2Br$, C_2H_5OH gef. Cl — 0,44 Br — 0,49

Das zu seiner näheren Charakterisierung dargestellte Phenylhydrazon, das 3-Chlorphenylamino-(1)-Phenylhydrazido-(5)-piperylen, welches in methylalkoholischer Lösung aus dem Farbstoff und 2 Mol. Phenylhydrazin glatt entsteht, bildet gelbe, glänzende, am Licht sich dunkler färbende Nädelchen vom Smp. 141°.

0,1755 g Substanz 21 ccm N bei 17° und 750 mm.

$C_{17}H_{16}N_3Cl$ f. N — 0,14

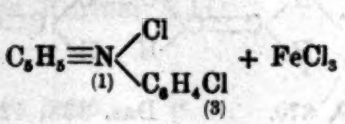
Der Farbstoff wurde weiterhin durch Erwärmen mit Nitrobenzol gespalten und lieferte in mehr als 90 prozent. Ausbeute m-Chlorphenylpyridiniumbromid, welches, aus alkoholischer Lösung durch Zusatz von Äther abgeschieden, lange, farblose, spießige Krystalle vom Smp. 87°—89° bildet. Es enthält 1 Mol. H_2O.

0,3290 g Substanz 0,2161 g AgBr.

$C_{11}H_9NClBr$ Br + 0,25

Weitere Salze:

Das Eisenchloriddoppelsalz



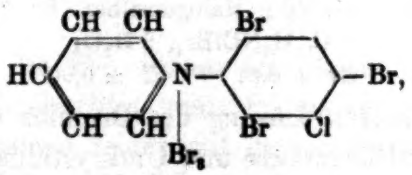
krystallisiert in schwefelgelben, glänzenden, breiten Blättern, deren Schmelzpunkt bei 127°—128° liegt.

Das Ferribromiddoppelsalz stellt rotbraune Nadeln vom Smp. 120° dar.

Das Pikrat ist leicht in zitronengelben, in heißem Alkohol gut löslichen Nädelchen zu erhalten. Sie schmelzen bei 137° bis 138°. Dichromat: Orangefarbene, glänzende Blättchen, die bei 198° verpuffen. Pt.-Doppelsalz: Bildet nach dem Umkrystallisieren aus konzentrierter Salzsäure und Alkohol zu farrenkrautähnlichen Gebilden vereinigte Nädelchen. Smp. 191° u. Z. Golddoppelsalz: Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. Smp. 182°.

Spaltung des Farbstoffs mit Brom.

Sie wurde in Eisessiglösung ausgeführt und lieferte orangefarbenes, mikrokrystallinisches Tribrom-m-chlorphenylpyridiniumperbromid



das, aus Eisessig umkrystallisiert, dünne glänzende, rechteckige Tafeln vom Smp. 171° darstellte.

Als zweites Spaltungsprodukt trat ein aus Alkohol in büschelförmig gruppierten Nädelchen sich ausscheidender, bei 225° schmelzender Körper auf, welcher der Analyse zufolge aus 2,4,6-Tribrom-3-chloracetanilid bestand.

0,2470 g Substanz 0,4254 g AgX (3 AgBr, AgCl).

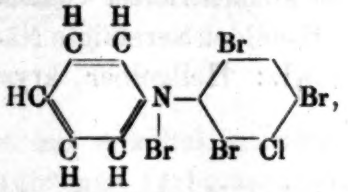
$C_8H_5ONClBr_3$ Br — 06 Cl — 0,09

Es war demnach das zweifellos zuerst entstandene Tribrom-3-chloranilin durch die kombinierte Wirkung der naszierenden Bromwasserstoffsäure und des Eisessigs acetyliert worden.

Um dies zu vermeiden, empfiehlt es sich, wobei übrigens auch die Ausbeute an Perbromid besser wird, die Spaltung in methylalkoholischer Lösung vorzunehmen. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei. Man

setzt noch etwas Wasser hinzu, saugt ab, trocknet und extrahiert mit Ligroin. Der Rückstand besteht aus nahezu reinem Perbromid, während aus der Ligroinlösung farblose, bei 123° bis 124° schmelzende Krystalle von 2,4,6-Tribrom-3-chlor-1-amidobenzol anschießen.

Das Perbromid ist äußerst leicht in Aceton löslich unter Abgabe seiner beiden locker gebundenen Bromatome. Setzt man zu der Lösung Äther, so fällt das gebildete Tribrom-m-Chlorphenylpyridiniumbromid:



in Gestalt eines weißen Pulvers aus. Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser geht es in schwach grüngelbe, irisierende oberhalb 275° schmelzende Blättchen über, die 2 Mol. H_2O enthalten:

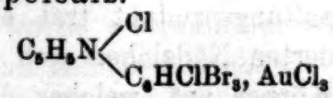
0,2953 g Substanz 0,4860 g Halogensilber.

$C_{11}H_6NClBr_4$, $2\,H_2O$:

Br + 0,01 Cl ± 0,00

Aus der wäßrigen Lösung des Bromids erhält man leicht durch Fällen mit Pikrinsäure und Umkrystallisieren des Niederschlags aus verdünntem Alkohol das Pikrat in Form gelber Nadeln vom Smp. 170°.

Das Golddoppelsalz:



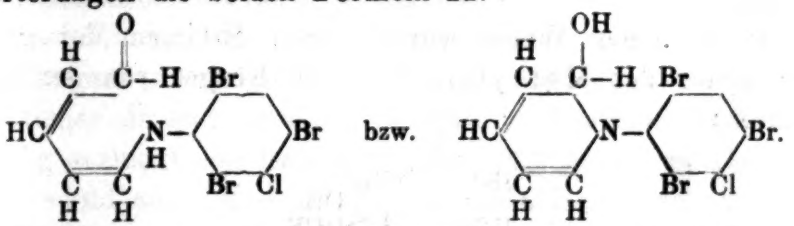
bildet einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der bei 237° schmilzt. — Das Ferrichloriddoppelsalz, bestehend aus schwefelgelben, glänzenden Blättchen, zeigt den Smp. 154°. Das Chloroplatinat schmilzt bei 233°.

Einwirkung von Alkali auf Tribrom-m-Chlorphenylpyridiniumbromid.

Kocht man eine wäßrige Lösung dieses quaternären Salzes kurze Zeit, so scheiden sich infolge hydrolytischer Spaltung geringe Mengen eines flockigen, gelben Körpers aus. Er ist identisch mit derselben Verbindung, welche man in fast quantitativer Ausbeute bekommt, wenn man die Lösung mit Alkali

versetzt. Mit Natronlauge entsteht sofort ein dicker, ockerfarbener, harzige Beimengungen einschließender Niederschlag.

Es ist deswegen vorteilhafter, Ammoniumcarbonat zu verwenden. Kühlt man gleichzeitig, so erhält man die Substanz direkt analysenrein als schwachgelbes, am Lichte rasch dunkler werdendes Präzipitat. Umkrystallisieren ist ausgeschlossen, da der Körper in allen organischen Solventien spielend leicht löslich ist. Man trocknet ihn deswegen nur auf Ton im Vakuum. Er schmilzt dann unter Schwarzfärbung bei ca. 78°. In Säuren ist er mit gelber Farbe löslich; beim Kochen verschwindet diese. Die Lösung enthält dann das betreffende Pyridiniumsalz. — Der Körper charakterisiert sich durch diese Eigenschaften als eine Pseudobase. Ihm kommen gemäß den früheren Erörterungen die beiden Formeln zu:



Versucht man, die Pseudobase aus einem Alkohol umzukrystallisieren, so beobachtet man folgendes: Zunächst löst sich der Körper spielend leicht mit gelber Farbe auf. Kocht man dann kurze Zeit, so wird die Lösung heller, und es scheidet sich ein aus mikroskopischen Nädelchen bestehender Niederschlag aus, dessen Menge durch vorsichtigen Zusatz von Wasser noch vermehrt werden kann. Man reinigt den Körper durch nochmaliges Umkrystallisieren bzw. Umfällen und erhält ihn dann in Gestalt nahezu farbloser, mit der Zeit jedoch dunkler werdender Nädelchen. Beim Erhitzen färben sie sich unter Abgabe von Alkohol wieder gelb. — Sie geben, ebenso wie die gelbe Pseudobase, eine auf der Bildung von Pyridinfarbstoffen beruhende Reaktion: Versetzt man ihre alkoholische Lösung mit Anilin und etwas Salzsäure, so tritt rotgelbe Färbung auf, deren Nuance der des Zinckeschen Dianilids entspricht.

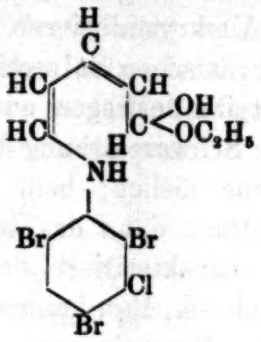
Das Äthylalkoholat, dessen Smp. bei 122° liegt, gab bei der Analyse folgende Werte:

0,2615 g Substanz lieferten 0,3784 g Halogensilber.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}O_2NClBr_2$:	Gefunden:
Cl	7,23	7,25 %
Br	48,91	49,09 „

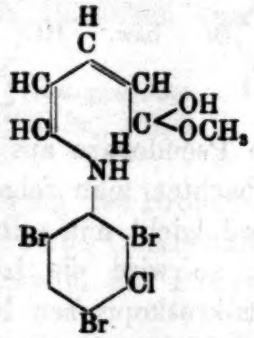
Die Berechnung für einen, um 1 Mol. H_2O ärmeren Körper ergibt vergleichsweise: Cl 7,51 Br 50,76%.

Der Körper stellt also tatsächlich ein Additionsprodukt von 1 Mol. Pseudobase und 1 Mol. Äthylalkohol dar, so daß ihm mit großer Wahrscheinlichkeit die Struktur:



zukommt.

In analoger Weise wurde durch Erhitzen der gelben Pseudobase mit Methylalkohol ein Körper von der Konstitution:



gewonnen, der ebenfalls nahezu farblose Nädelchen vom Smp. 129° darstellte.

Man kann ihn auch aus dem Äthylalkoholat durch Umkrystallisieren desselben aus Methylalkohol darstellen. Die Analyse ergab folgendes:

0,1930 g Substanz lieferten 0,2881 g Halogensilber.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_2NClBr_2$:		Gefunden:
Cl	7,44	7,48%
Br	50,34	50,6 „

Vergleichsweise berechnet für $C_{12}H_9ONClBr_2$:
Cl 7,73 Br 52,32%.

Über weitere brom- und jodsubstituierte derartige Verbindungen, die sich in jeder Hinsicht ähnlich verhalten, soll später berichtet werden.

Dresden, im März 1911.

Zur Karlsruher Chemikerversammlung 1860;

von

Alex. Naumann.

Der Aufsatz[1]) über die genannte Versammlung hat mich um so mehr angezogen, als ich selbst an ihr teilgenommen habe.[2]) Meine persönliche Erinnerung und Auffassung der Vorgänge veranlassen mich zu einigen ergänzenden Bemerkungen.

Wenig fördernd für eine Einigung in den zu behandelnden wissenschaftlichen Fragen waren von vornherein sich äußernde nationale Unstimmigkeiten. Die Franzosen verlangten die Verhandlungen in französischer Sprache zu hören. Hatte ein Deutscher deutsch geredet, so wurde stürmisch die Wiederholung verlangt „en français"! Da ging auch den Deutschen die Geduld aus. Und als Wurtz einen französischen Vortrag gehalten hatte, wurde, durchdringend angestimmt von H. Kopp, auch „auf deutsch" die Wiederholung gefordert, so andauernd, daß nach einigem Zaudern Wurtz wieder hervortrat und in abgekürzter Form seine Ausführungen in deutscher Sprache wiedergab, von den Deutschen mit reichem Beifall belohnt.

Verstimmung bei den Deutschen erregte es auch, daß nach begonnener Sitzung beim Erscheinen von Dumas durch anhaltendes Klatschen der Franzosen die Verhandlungen auf einige Minuten unterbrochen wurden, nicht ohne mißbilligende Zwischenrufe von deutscher Seite.

Die von E. von Meyer geschilderte Ergebnislosigkeit der Verhandlungen ist nach meiner Auffassung hauptsächlich zurückzuführen auf den Umstand, daß bei der großen Mehrzahl der anwesenden und besonders der deutschen Chemiker die

[1]) E von Meyer, dies. Journ. [2] 83, 182—189 (1911). — Zusatz des Herausgebers: Die Angabe, daß nur 4 der Teilnehmer noch am Leben sind, ist dahin zu ergänzen, daß außer Al. Naumann noch Hugo Schiff und A. Gautier leben; sie betätigen sich noch jetzt wissenschaftlich. E. v. M.

[2]) Als damaliger Assistent von A. Strecker am chemischen Laboratorium in Tübingen.

Voraussetzungen fehlten zu einem selbständigen und richtigen Urteil über die Grundlage und die Bedeutung der neuen Atomgewichte und Molekularformeln und über ihr Verhältnis zu den altgewohnten Formeln.[1]) In dieser Richtung lag die schwache Seite der meisten, sonst durch ihre Experimentaluntersuchungen hervorragenden deutschen Chemiker.

Von den kundigen Chemikern trat am kräftigsten für die neuen Atomgewichte Kekulé ein, der schon damals unter der reiferen chemischen Jugend zahlreiche überzeugte und begeisterte Anhänger gefunden hatte. Bereits von 1858 ab hatte das lieferungsweise Erscheinen seines Lehrbuchs der organischen Chemie begonnen, in dessen einleitendem allgemeinen und theoretischen Teil die einschlägigen Verhältnisse klar und gründlich erörtert waren. Weniger entzückt waren von seinen Neuerungen und Aufwiegelungen die älteren Herren. In damaliger Zeit war noch in starker Geltung der Grundsatz, den mir einige Jahre später ein älterer nichtchemischer Kollege gepredigt hat: „Der Ältere hat immer den präsumtiv größeren Verstand". Demgemäß waren die älteren Chemiker sehr wenig geneigt, sich von dem jüngeren Kekulé belehren zu lassen. Es ist sehr zu bezweifeln, ob die Mehrzahl derselben sich die Mühe gemacht hat, die betreffenden Darlegungen und Schlußfolgerungen Kekulés gründlich zu studieren und zu prüfen. Warum sollten sie dann nicht entweder überzeugt worden sein oder Handhaben für eine wirksame Widerlegung gefunden haben?

Statt dessen hat z. B. F. Wöhler noch 1873 in der 15. Auflage seines „Grundriß der anorganischen Chemie" wie er in dem Vorwort sagt: „die als veraltet angesehene Schreibweise der Formeln .... beibehalten" mit der Begründung: „denn ich bin noch immer der Ansicht, daß dem Anfänger bei der ersten Einführung in das Studium der Chemie das Verständnis dadurch wesentlich erleichtert wird".

Sogar A. Strecker[2]) hat noch 1861 die 5. Auflage seines

[1]) Diese waren eigentlich doch Atomformeln, wenn sie auch in ausgedehnterem Maße als die heutigen Formeln zugleich Äquivalente ausdrückten. Es lehrt dies z. B. die alte Formel des Eisenchlorids Fe_2Cl_3. Vgl. des Näheren z. B. Aug. Kekulé, Lehrb. d. org. Chem. 1861, S. 43.

[2]) Vgl. E. von Meyer a. a. O. S. 188.

kurzen Lehrbuchs in den alten Atomgewichten herausgegeben. Dadurch wurde es, von dem bis dahin alle 2—3 Jahre eine neue Auflage erschienen war, zurückgedrängt, so daß erst 10 Jahre später an eine 6. Auflage gedacht werden konnte. Andere Lehrbücher mit den neuen Atomgewichten wurden vorgezogen.

Hier war es, wie auch in späteren Fällen, die studierende Jugend, welche vorurteilslos und nicht mit den Schlacken altgewohnten Vorgehens beschwert, sich den neueren umfassenderen Ansichten zuwandte und die weniger einfachen, weniger übersichtlichen und damit auch unbequemeren älteren ablehnte. Führend blieb dabei in erster Linie, wie von E. von Meyer[1]) hervorgehoben worden ist, Kekulés begonnenes, aber in seinem allgemeinen und theoretischen Teil vollendetes Lehrbuch.

Gießen, den 21. März 1911.

Über die Darstellung von Brommethyl;

von

Artur Bygdén.

Die von Steinkopf und Frommel[2]), auf Grundlage älterer Angaben von Pierre[3]) und Merrill[4]) ausgearbeitete Methode zur Darstellung von Brommethyl ist, soweit ich gefunden habe, die einzige in der Literatur beschriebene, die sich für das Gewinnen dieser Verbindung in größeren Mengen eignet. Das Verfahren geht darauf aus, Brom in Gegenwart von rotem Phosphor auf Methylalkohol einwirken zu lassen. Die Ausbeute von Brommethyl beläuft sich, nach den angeführten Zahlen zu urteilen, auf 44,5% von der theoretisch berechneten.

Da ich für meine Arbeiten größere Quantitäten Brom-

---

[1]) A. a. O. S. 185, 188.

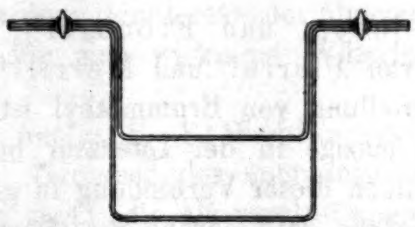
[2]) Ber. **38**, 1865 (1905).

[3]) Ann. chim. phys. [3] **15**, 373 u. Ann. Chem. **56**, 146 (1845).

[4]) Dies. Journ. [2] **18**, 293 (1878).

methyl benötigte, schien es mir, daß die Synthese dieses Körpers noch einfacher durchgeführt werden könnte in Analogie mit der gewöhnlichen Darstellungsweise für Bromäthyl aus Äthylschwefelsäure und Bromkalium.[1]) Nach einigen vorbereitenden Versuchen fand ich, daß die gewünschte Verbindung in sehr guter Ausbeute folgendermaßen erhalten wird.

Zu 600 g konzentrierter Schwefelsäure, in einem ca. 1,5 l fassenden Kolben, gibt man unter Umschütteln und Abkühlen 450 g Methylalkohol in kleinen Portionen. Nach dem Abkühlen der Mischung, welche eine braungelbe Farbe mit grüner Fluoreszenz annimmt, werden allmählich 230 g Wasser und schließlich 300 g pulverisiertes Bromkalium zugefügt. Der Kolben wird auf ein Sand- oder Asbestbad gestellt und mit Rückflußkühler versehen, an dessen oberem Ende ein Sicherheitsrohr mit konzentrierter Schwefelsäure als Sperrflüssigkeit und ein Ableitungsrohr eingesetzt sind. Dieses mündet in eine Waschflasche mit Wasser, welche mit zwei, konzentrierte Schwefelsäure enthaltenden Trockenflaschen und schließlich einem Chlorcalciumrohr in Verbindung steht. Als Verdichtungsgefäß eignet sich am besten ein mit zwei gut eingeschliffenen Hähnen versehener Zylinder mit dicken Wänden (siehe Figur), welcher in eine Eis-Kochsalz-Kältemischung eingesenkt



wird. Beim Erhitzen des Kolbens tritt die Entwicklung von Brommethylgas ein. Die Strömungsgeschwindigkeit darf ziemlich groß sein, ohne daß man zu befürchten hat, daß die in dem Gase befindlichen Verunreinigungen ($CH_3.O.CH_3$, CH_3OH usw.) weiter als in die erste Flasche mit Schwefelsäure mitfolgen. Letztere wird gewöhnlich schwach gelbbraun gefärbt. Die Kondensation des Gases ist so gut wie vollständig.

[1]) L. Gattermann: Die Praxis des organischen Chemikers, 10. Aufl. S. 124 (1910).

Wird noch ein Verdichtungsgefäß angeschlossen, so werden darin keine wägbaren Mengen Flüssigkeit aufgefangen. Die von Steinkopf und Frommel benutzte Anordnung mit Schlangenkühler und festem Kohlendioxyd als Kühlmittel dürfte deshalb überflüssig sein. Das Erhitzen wird fortgesetzt, bis die Gasentwicklung praktisch aufgehört hat.[1]) Dies beansprucht, wenn man von den oben erwähnten Quantitäten ausgeht, etwa 3 Stunden, und die Ausbeute von Brommethyl wird 200—203 g, was 83—84% von der theoretischen entspricht.[2]) Von Wichtigkeit ist, daß der Methylalkohol ungefähr in der angegebenen Proportion genommen wird. Ein Vorversuch, bei dem 400 g verwendet wurden, lieferte nur eine Ausbeute von 162 g Brommethyl, 67,5% entsprechend, und eine nicht unbedeutende Menge Bromkalium war unangegriffen, nachdem die Gasentwicklung aufgehört hatte.

Die Reinheit des erhaltenen Produkts ist völlig befriedigend. Es siedete zwischen 4,0°—4,2° bei 747,0 mm Druck und mit in die Flüssigkeit eingetauchtem Thermometer. Merrill gibt als Sdp. $_{757,6}$ 4,5° an, Steinkopf und Frommel fanden den Sdp. $_{758}$ 4,5°.

Das hier angegebene Verfahren zur Darstellung von Brommethyl dürfte im Verhältnis zu den früher beschriebenen sehr bedeutende Vorteile darbieten. Dank der besonders guten Ausbeute und dem teilweise billigeren Ausgangsmaterial stellt es sich ökonomisch so vorteilhaft, daß man die Darstellungskosten auf weniger als die Hälfte dürfte herunterbringen können. Die Apparatur ist viel einfacher, und man umgeht die unangenehme Handhabung von Brom.

Was das Aufbewahren des Brommethyls in flüssiger Form betrifft, so dürfte dies am besten in dem benutzten Kondensationsgefäß (siehe Figur) geschehen, das dann kalt stehen soll. Man hat da immer einen leicht regulierbaren Strom von dem betreffenden Gase bequem zur Verfügung. Wünscht man dagegen die Flüssigkeit längere Zeit und bei Zimmertemperatur vorrätig zu haben, so ist es vorteilhafter, das Gas direkt in

[1]) Auf dem Boden des Kolbens bleibt da noch eine beträchtliche Menge Salz zurück, welches größtenteils aus $KHSO_4$ besteht.

[2]) Die Ausbeute von Bromäthyl, in entsprechender Weise dargestellt, ist nach Gattermann (a. a. O.) 76,5—87 %.

Flaschen zu verdichten, welche dann zugeschmolzen werden, mit besonderer Rücksicht darauf, daß die Spitzen haltbar sein müssen.

Brommethyl eignet sich, meiner eigenen Erfahrung nach, sehr gut zur Darstellung der Magnesiumverbindung für Synthesen nach Grignard.[1]) Man hat es da nicht nötig, das Gas erst zu Flüssigkeit zu kondensieren, sondern kann es direkt in einen in Kältemischung eingetauchten Kolben leiten, welcher absoluten Äther und die berechnete Menge Magnesiummetall enthält. Um alles Magnesium in Reaktion zu bringen, muß man dabei jedoch von Brommethyl einen Überschuß von ca. 8—12 g berechnen. In vielen Fällen dürfte es besser oder wenigstens ebenso vorteilhaft sein, beim Ersatz von Halogenatomen durch Methylgruppen CH_3MgBr statt CH_3MgJ zu benutzen. Außer dem Umstand, daß Methyljodid ziemlich viel teurer ist als Methylbromid, wenn es nach der betreffenden Methode dargestellt ist, sind ja etwa $1^1/_2$ mal größere Quantitäten der ersteren erforderlich, um denselben Effekt zu erzielen. Dadurch, daß man mit einem Gase arbeitet, entgeht man übrigens den bei einer Flüssigkeit mehr zeitraubenden Operationen, welche mit deren Darstellung in reinem Zustande im Zusammenhang stehen.

Upsala, Chem. Universitätslaboratorium, im März 1911.

---

[1]) Siehe Simonis: Metallorganische Verbindungen, in Weyl: Die Methoden der organischen Chemie, Bd. II, S. 1024 (1910).

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

VII. Über die Hydrazone der Phenacylamine;

von

M. Busch und **Georg Hefele.**

Wenn auch die bei Hydrazonen auftretende Isomerieerscheinung heute wohl allgemein als Stereoisomerie im Sinne der Hantzsch-Wernerschen Auffassung angesehen wird, so basiert diese Anschauung doch im wesentlichen auf der Analogie mit der Oximisomerie. Trotzdem bei einer beträchtlichen Anzahl von Hydrazonen zwei verschiedene Formen aufgefunden worden sind, konnte der effektive Beweis für Raumisomerie nicht erbracht werden, da die Isomeren sich der experimentellen Erforschung ihrer Konfiguration in allen Fällen unzugänglich erwiesen. Werner weist in seinem bekannten Lehrbuch der Stereochemie deshalb mit Recht auf die ziemliche Einförmigkeit in diesem Gebiet hin, die dadurch bedingt ist, daß die Hydrazone so wenig zu chemischen Umsetzungen geeignet sind. In den letzten Jahren sind nun verschiedene Untersuchungen zur Lösung des interessanten Problems der Konfigurationsbestimmung im hiesigen Institut in Angriff genommen worden, über deren erste wir hiermit berichten.

Es ist anzunehmen, daß die Konfiguration eines Hydrazons sich bestimmen lassen wird, wenn man in einen der mit dem Carbonyl des Aldehyds oder Ketons verbundenen Alkylreste eine Atomgruppe einführt, die mit dem Hydrazinrest direkt oder indirekt in Reaktion gebracht werden kann. In solchem Falle sollte die gedachte Reaktion bei derjenigen Hydrazonform eintreten, in welcher der Hydrazinrest der reaktionsfähigen Gruppe am nächsten liegt, während bei dem Isomeren der Vorgang nicht stattfinden oder wenigstens erschwert erscheinen sollte, insofern ihm die räumliche Umlagerung der Molekel vorausgehen müßte.

In solcher Erwägung richteten wir unser Augenmerk auf

Hydrazone von Aminoketonen, die unseres Wissens bisher noch unbekannt sind, und zwar wandten wir uns speziell dem Studium der Abkömmlinge des Phenacylamins, $C_6H_5.CO.CH_2.NH_2$ zu, nachdem wir gefunden hatten, daß diese relativ leicht zugänglich sind. Die Hydrazone der allgemeinen Form $C_6H_5.C(:N.NHR).CH_2.NHR'$ schienen für die geplante Untersuchung um so geeigneter, als die Aussicht bestand, durch Variation von R und R' eine ganze Anzahl von Vertretern dieser Körperklasse gewinnen zu können. Im Sinne der obigen Erörterung sollten von den beiden Formen

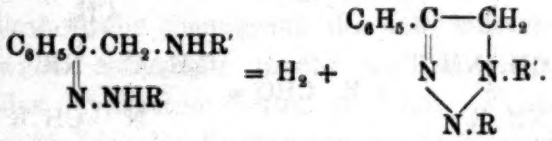
$$C_6H_5.C(=N.NH.R').CH_2.NH.R' \quad \text{und} \quad C_6H_5.C(=N.HN.R).CH_2.NH.R'$$

die letztere in Anbetracht der Möglichkeit einer Verknüpfung der beiden Stickstoffatome Neigung zu Ringkondensationen zeigen.

Die Hydrazone der Phenacylamine lassen sich bei Innehaltung gewisser Versuchsbedingungen in guter Ausbeute gewinnen, sind aber ziemlich empfindlicher Natur, wenn sie auch im Zustand vollkommener Reinheit lange Zeit sich unverändert erhalten. Trotzdem wir nun eine große Zahl von Hydrazonen der Form $C_6H_5.C(:N.NHR).CH_2.NH.R'$ untersucht haben, ist es uns, wie gleich vorausgeschickt sei, nur in einem einzigen Falle [beim Phenylhydrazon des Phenacyl-ps-cumidins, $C_6H_5.C(:N.NH.C_6H_5).CH_2.NH.C_9H_{11}$] gelungen, zwei verschiedene Formen aufzufinden, leider trat aber eine Form in so minimaler Menge auf und zudem war ihre Gewinnung so unsicher, daß auch hier die spezielle Untersuchung zur Lösung unseres Problems nicht einsetzen konnte.

Beim Beginn unserer Arbeit glaubten wir uns zunächst vom Glück begünstigt, als sich zeigte, daß bei fast allen Phenacylaminhydrazonen entweder direkt bei der Darstellung oder beim Verweilen in Lösung, sicher aber bei kurzem Aufkochen der essigsauren, alkoholischen Lösung höher schmelzende Produkte entstanden, die bei der Analyse annähernd die gleichen Zahlen lieferten, auch die gleiche Molekulargröße besitzen. Die nähere Untersuchung lehrte jedoch, daß die fraglichen Verbindungen Oxydationsprodukte der Hydrazone sind, und zwar konnten wir mit Sicherheit nachweisen, daß in ihnen

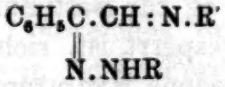
Dihydroosotriazole vorliegen, entstanden im Sinne der Gleichung:



Diese Oxydation wird nicht durch den Sauerstoff der Luft eingeleitet, sondern der Wasserstoff wird von einem Teil des Hydrazons aufgenommen, das dabei selbst einen weitgehenden Zerfall erleidet; der Prozeß läßt sich aber auch mittels oxydierender Agentien — wir fanden Chromsäure als geeignet — durchführen.

Bei sehr energischer Reduktion mit Natrium in Alkohol nehmen die Dihydroosotriazole 2 Wasserstoffatome auf, wobei jedoch nicht etwa die Hydrazone zurückgebildet werden, sondern Tetrahydroosotriazole resultieren, die gleich den Dihydroderivaten hier zum ersten Mal auftreten:

Dieser Befund war für die Beurteilung der Konstitution der Dehydrierungsprodukte der Hydrazone insofern von erheblicher Bedeutung, als er die etwa noch in Betracht kommende Formel

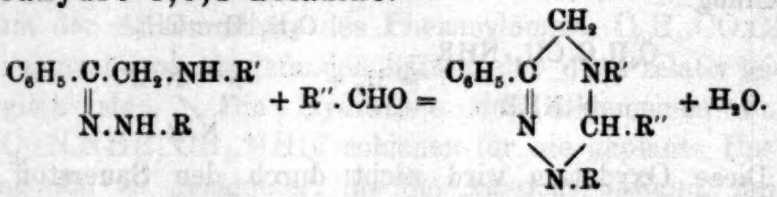


ausschließt, da eine derartige Benzylidenverbindung nicht nur zur Ausgangssubstanz hätte hydriert werden müssen, sondern eine so energisch geleitete Reduktion jedenfalls auch den Hydrazonrest in Mitleidenschaft gezogen haben würde.

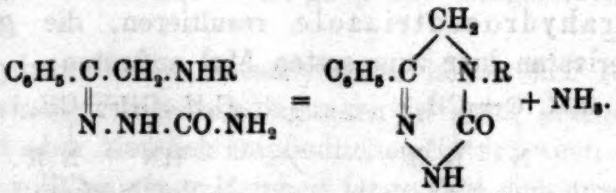
Die Tetrahydroosotriazole geben bei der Oxydation leicht wieder zwei Wasserstoffatome ab unter Rückbildung der Dihydroderivate.

Die Bildung der Osotriazole aus unseren Aminoketonhydrazonen bleibt jedenfalls insofern von Interesse, als sie beweist, daß tatsächlich im Sinne unserer ursprünglichen Überlegung Ringkondensationen hier sehr leicht erfolgen, und deshalb besteht aller Anlaß, das Ziel auf dem bezeichneten Wege weiter zu verfolgen.

Fernerhin entstehen durch Kondensation mit Aldehyden Tetrahydro-1,3,4-Triazine:



Unsere weiteren Versuche mit Semicarbazonen und Thiosemicarbazonen der Phenacylamine $C_6H_5.C(:N.NHCONH_2).CH_2.NHR$ waren in bezug auf die Gewinnung von isomeren Formen nicht glücklicher, jedoch zeigte sich auch hier die Neigung zu Ringkondensationen, indem die Semicarbazone sich unter Austritt von Ammoniak zu Ketoderivaten des eben erwähnten Triazinkomplexes zusammenzuschließen vermögen:



Schließlich haben wir noch die Hydrazone von einigen Phenacyldialkylaminen, $C_6H_5.C(:N.NHR).CH_2.NR_2$, zur Untersuchung herangezogen, und man möchte es als eine besondere Bosheit der Materie bezeichnen, daß hier, wo der in Aussicht genommene Weg zur Bestimmung der Konfiguration, wie leicht ersichtlich, gesperrt ist, sich bei einigen Derivaten tatsächlich zwei verschiedene Hydrazonformen fassen lassen.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen hin weiter geführt.

Experimentelles.

Phenacylamine lassen sich durchweg gewinnen, indem man ω-Bromacetophenon mit Amin (2 Mol.) in Alkohol zusammenbringt. Die Reaktion vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur und ist meist in ca. 1 Stunde beendet. Die Reaktionsprodukte werden durch Wasser vollkommen zur Abscheidung gebracht, wobei zugleich die Bromhydrate der angewandten Amine in Lösung gehen, und können behufs Reinigung durchweg aus Alkohol umkrystallisiert werden.

Die Kondensation der Aminoketone mit den Hydrazinderivaten erfolgt am zweckmäßigsten in der Weise, daß man die kalte alkoholische Suspension des fein verriebenen Aminoketons schwach essigsauer macht und mit einem geringen Überschuß des Hydrazinderivates versetzt. Ferner erwies es sich zweckmäßig, in die Suspension etwas Schwefelwasserstoff einzuleiten, wodurch die sonst leicht erfolgende Oxydation des Hydrazons verhindert und letzteres reiner und in besserer Ausbeute gewonnen wird. Gibt man die Mischung etwa $2^1/_2$ Stunden lang auf die Schüttelmaschine, so erhält man durchschnittlich 80% der theoretischen Menge an Hydrazon. Erwärmen der Reaktionsflüssigkeit ist in der Regel zu vermeiden, da sonst mehr oder weniger schmierige Produkte entstehen.

Phenylhydrazon des Phenacylmethylamins, $C_6H_5.C(:N.NH.C_6H_5).CH_2.NH.CH_3$.

Bromwasserstoffsaures Phenacylmethylamin hat zuerst H. Rumpel[1]) dargestellt. Aus einer konzentrierten alkoholischen Lösung von ω-Bromacetophenon und Methylamin wurde nach mehrstündigem Stehen durch Äther bromwasserstoffsaures Phenacylmethylamin abgeschieden, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther rein in einer Ausbeute von 60% erhalten wurde. Das Salz bildet in Wasser leicht lösliche, farblose Blättchen, die bei 195° erweichen und bei 201° schmelzen. Ein Versuch, die Base in reiner Form zu isolieren, blieb erfolglos. Das aus dem Salz durch Natronlauge abgeschiedene gelbliche Öl konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Das bromwasserstoffsaure Salz des Phenacylmethylamins wurde mit Phenylhydrazin in Alkohol unter Zusatz von Natriumacetat suspendiert und die Flüssigkeit einige Zeit lang sich selbst überlassen. Aus der dunkelgefärbten Lösung schied sich auf Wasserzusatz ein rotgelbes Öl ab, in dem das Hydrazon enthalten war, denn mit nitroser Schwefelsäure gab es eine intensive Blaufärbung. Das Produkt ist leicht löslich in Äther, Alkohol oder Benzol, kam aber aus solchen Lösungen immer wieder ölig zur Abscheidung. Die ätherische Lösung gibt mit

[1]) Arch. Pharm. 237, 237.

Bromwasserstoffsäure ein weißes Salz vom Smp. 155°, mit alkoholischer Salzsäure ein solches vom Smp. 180°.

0,1562 g des salzsauren Salzes: 20,8 ccm N (16° und 740 mm).
$C_{15}H_{18}N_2Cl$. Ber.: N 15,24 Gef.: 15,11

Phenylhydrazon des Phenacylbenzylamins, $C_6H_5:C(:N.NH.C_6H_5).CH_2.NH.CH_2.C_6H_5$.

Das bereits beschriebene bromwasserstoffsaure Phenacylbenzylamin[1]) stellten wir analog der entsprechenden Methylaminverbindung her, und erhielten es in Form farbloser Blättchen oder langer Nadeln vom Smp. 201°, die sich äußerst leicht in Alkohol, schwer in kaltem Wasser lösen.

Gibt man zu einer schwach essigsauren, alkoholischen Suspension von bromwasserstoffsaurem Phenacylbenzylamin und Natriumacetat Phenylhydrazin, so erfolgt nach und nach Lösung, und das gebildete Hydrazon kann nach einigen Stunden durch Wasser abgeschieden werden. Das Hydrazon stellte nach dem ersten Umkrystallisieren aus Alkohol derbe, zu Drusen vereinigte gelbe Täfelchen vom Smp. 73° dar; nochmals umkrystallisiert, bildete es schmale Blättchen vom Smp. 76°. In Benzol und Chloroform ist es äußerst leicht löslich, geht auch leicht in Alkohol und Äther. Mit nitrithaltiger Schwefelsäure färbt es sich intensiv blau. Die Stickstoffbestimmung ergab die für das Hydrazon berechneten Zahlen:

0,1434 g Subst.: 17,3 ccm N (17° und 742 mm)
$C_{21}H_{21}N_3$. Ber.: 13,36. Gef.: 13,59

Wurde das Hydrazon in alkoholischer Lösung mit Eisessig aufgekocht, so färbte sich die Lösung intensiv gelb, und nach einigem Stehen schieden sich in geringer Menge Krystalle ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbliche, an den Enden zugespitzte Säulen vom Smp. 176° bildeten; mit nitroser Schwefelsäure entstand eine unbeständige Blaufärbung (rot fluoreszierend). Nach den Erfahrungen, die sich insbesondere beim Toluidinderivat unten beschrieben finden, ist die Verbindung auf Grund ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens als Triazolverbindung zu betrachten, entstanden aus dem Hydrazon durch Elimination von 2 Atomen Wasserstoff.

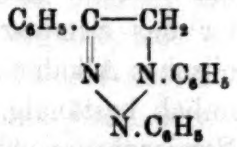
---

[1]) Mason, Winder, Journ. chem. soc. **63**, 1360.

Phenacylanilid und Phenylhydrazin.

Als Schmelzpunkt des Phenacylanilids ist in der Literatur[1]) 93° angegeben, wir fanden indes, daß derselbe durch häufiges Umkrystallisieren auf 98°—99° steigt. Die Verbindung bildet schwach gelbliche Nädelchen, deren alkoholische Lösung sich beim Kochen leicht rot färbt.

Als Reaktionsprodukt mit Phenylhydrazin aus essigsaurer, alkoholischer Suspension schied sich ein Öl ab, das intensive Hydrazonreaktion gab, jedoch nicht unverändert zur Krystallisation gebracht werden konnte. Aus einer nicht zu konzentrierten Lösung des Öles in Alkohol fielen nach ein paar Tagen in geringer Menge weiße, verfilzte Nadeln aus, die Seidenglanz zeigten, mit nitroser Säure aber eine unbeständige, bald nach Rot gehende Blaufärbung gaben; der Schmelzpunkt lag bei 136,5°. Die Nadeln waren sehr schwer in Alkohol löslich, leichter in Äther, auch in heißem Ligroin, und sehr leicht in Benzol und Chloroform. In dieser Substanz lag jedoch nicht mehr das Hydrazon, sondern das Osotriazol:



vor, was daraus hervorging, daß die Krystalle beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Eisessig keine weitere Veränderung erlitten.

0,1474 g Subst.: 17,9 ccm N (17° und 727 mm).
$C_{20}H_{17}N_3$. Ber. N: 14,07 Gef.: 13,40

Dieses Triphenyldihydroosotriazol ist gegen Schwefelsäure bei längerem Kochen nicht beständig, sie spaltet aus ihm ebenso wie auch aus dem Aminoketon Anilin ab.

Semicarbazon des Phenacylanilids, $C_6H_5.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.NHC_6H_5$.

Bringt man Semicarbazid bei Gegenwart freier Essigsäure mit einer alkoholischen Suspension von Phenacylanilid zur Reaktion, so tritt bei halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad, aber auch schon bei mehrstündigem Durchschütteln in

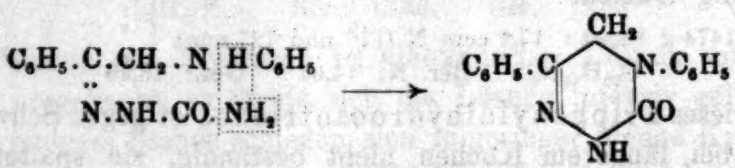
[1]) A. Bischler, Ber. 25, 2865.

der Kälte Kondensation ein, und zwar konnten wir in letzterem Falle 95% der berechneten Menge an Semicarbazon erhalten. Der Körper bildet sehr feine, verfilzte Nadeln vom Smp. 171° (unter Gasentwicklung), die beim Verreiben stark elektrisch werden. Sie sind sehr schwer löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther und Ligroin, etwas löslicher in Xylol, Aceton und Essigester, ziemlich leicht löslich in heißem Chloroform; infolge ihrer basischen Natur werden sie auch von nicht zu verdünnter wäßriger Salzsäure aufgenommen. Aus Xylol, Aceton oder Chloroform erhält man gut ausgebildete Nadeln.

0,1681 g Subst.: 31,8 g ccm N (20° und 734 mm).
$C_{15}H_{16}ON_4$. Ber. N: 20,94 Gef.: 20,78

Fügt man zur salzsauren, alkoholischen Lösung des Semicarbazons Äther, so wird das Chlorhydrat langsam als farbloses, undeutlich krystallisierendes Produkt abgeschieden, das bei ca. 230° unter Zersetzung schmilzt. In Alkohol waren diese Krystalle sehr schwer löslich, löslicher in salzsäurehaltigem Wasser beim Erwärmen. Aus dieser Lösung wurde durch Ammoniak wieder das Semicarbazon vom Smp. 171° erhalten. Gegen alkoholisches Alkali ist die Verbindung auch bei Siedetemperatur ziemlich beständig.

Erhitzt man das Semicarbazon über den Schmelzpunkt, so erfolgt unter Austritt von Ammoniak Ringkondensation, und zwar entsteht Diphenyl-1,3,4-Ketotetrahydrotriazin:



Wir konnten von der Triazinverbindung auf folgende Weise ca. 70% der berechneten Menge erhalten: das Semicarbazon wurde etwa 5 Minuten lang im Schwefelsäurebad auf 200° erhitzt, wobei eine ziemlich lebhafte Ammoniakentwicklung zu bemerken war. Die erstarrte, etwas nach Isonitril riechende, grünliche Masse wurde in Alkohol gelöst; aus der Lösung kamen derbe, nadelförmig zugespitzte Blättchen zur Krystallisation, die in ganz reinem Zustand farblos sind und bei 181° unter Zersetzung schmelzen. Die Substanz ist leicht

löslich in Chloroform, weniger leicht in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Äther und sehr schwer in Gasolin. Saure Eigenschaften sind nicht vorhanden — der Körper ist unlöslich in wäßriger wie in alkoholischer Natronlauge —, dagegen schwach basische, indem in konzentrierter Salzsäure Lösung erfolgt.

0,1594 g Subst.: 23,8 ccm N (18,5° und 740 mm).

$C_{15}H_{13}ON_3$. Ber. N: 16,77 Gef.: 16,67

Phenacylanilid und Thiosemicarbazid.

Die Versuche wurden sowohl in der Wärme — Kochen unter Rückfluß bis zu 1 Stunde lang — wie in der Kälte angestellt; bei letzteren Versuchen wurde die alkoholische Suspension des Phenacylanilids mit Thiosemicarbazid und etwas Essigsäure 24 Stunden lang unter möglichst häufigem Umschütteln stehen gelassen. Bei allen Versuchen erhielten wir einen in kaltem Benzol löslichen und einen unlöslichen Teil. Die in kaltem Benzol löslichen Krystalle bestanden, wie eine Stickstoffbestimmung (Gef. 6,65%, Ber. 6,63% N) und die Löslichkeitsverhältnisse ergaben, aus unverändertem Phenacylanilid. Die in kaltem Benzol unlöslichen Krystalle bildeten, aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, sehr schön ausgebildete Blätter, die bei 167° unter Gasentwicklung schmolzen. Dieselben lösen sich beim Erwärmen leicht in Chloroform; in Alkohol und Benzol waren sie schwer, in Äther wie in Gasolin kaum löslich.

Die Stickstoffbestimmung gab die für das Thiosemicarbazon

$$C_6H_5.\overset{\ddot{N}.NH.CS.NH_2}{C}.CH_2.NH.C_6H_5$$

berechneten Zahlen.

0,1539 g Subst.: 28,0 ccm N (24° und 738 mm).

$C_{15}H_{16}SN_4$. Ber. N: 19,76 Gef.: 19,70

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wurde intensive Ammoniakentwicklung bemerkt, die auf Bildung eines Triazinringes schließen läßt.

Phenylhydrazon des Phenacyl-p-toluidins,

$$C_6H_5.\overset{\ddot{N}.NH.C_6H_5}{C}.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3\ (1,4)$$

Die Darstellung des Phenacyl-p-toluidins[1]) erfolgte durch Vermischen kalt gesättigter alkoholischer Lösungen von 2 Mol. p-Toluidin und 1 Mol. ω-Bromacetophenon. Die Ausbeute an der reinen Verbindung, die gelbe Blättchen vom Smp. 134° bildet, betrug 80% der Theorie.

Nach häufigem Umschütteln der essigsauren alkoholischen Suspension von gleichviel Molekülen Phenacyl-p-toluidin und Phenylhydrazin gab die Flüssigkeit schon nach 1 Stunde Hydrazonreaktion, und nach 6 Stunden konnte eine Krystallmenge abgesaugt werden, die einer Ausbeute von 85% an Phenylhydrazon entsprach. Ließen wir die Einwirkung auf der Schüttelmaschine vor sich gehen, so war meist schon nach 2 Stunden völlige Umwandlung erfolgt. Das Hydrazon bildet, aus schwefelwasserstoffhaltigem Alkohol umkrystallisiert, farblose Nädelchen vom Smp. 147° und ist sehr leicht löslich in Benzol und Äther, löslich in warmem Gasolin und in Alkohol. Auch von Eisessig wird die Verbindung sehr leicht aufgenommen; löst man unter möglichst geringer Erwärmung, so kann das Hydrazon unverändert wieder zur Abscheidung gebracht werden; erhält man die Lösung aber ein paar Minuten lang im Sieden, so entsteht eine tief rotbraune Flüssigkeit, aus der Wasser reichlich gelbe Schmieren abscheidet; ein krystallisiertes Produkt war nicht zu erhalten.

Gibt man zu einer alkoholischen Lösung des Hydrazons ein paar Tropfen alkoholischer Salzsäure, so färbt sich die Lösung intensiv rot; bei sofortiger Zugabe von Natriumacetat wird das Hydrazon wieder abgeschieden. Erfolgte der Natriumacetatzusatz aber erst nach 12 Stunden, so fiel Phenacyl-p-toluidin aus, während in der gelben Flüssigkeit Phenylhydrazin nachzuweisen war. Somit spaltet also Salzsäure bei längerer Einwirkung schon in der Kälte das Hydrazon in Aminoketon und Phenylhydrazin; den gleichen Effekt erzeugt Essigsäure innerhalb einiger Tage.

0,1344 g Subst.: 0,3911 g CO_2 und 0,0828 g H_2O.
0,1486 g Subst.: 17,8 ccm N (19° und 736 mm).

$C_{21}H_{21}N_3$.	Ber.	C 79,95	H 6,71	N 13,36
	Gef.	C 79,37	H 6,89	N 13,26

[1]) Eug. Lellmann u. A. Donner, Ber. 23, 167.

Die im Beckmannschen Apparat in Benzollösung (20 g) ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab:

I. 0,1176 g Subst.: 0,091° Gefrierpunktserniedrigung.
II. 0,3167 g Subst.: 0,280° „

Ber. M: 315 Gef.: I. 323 II. 282

Verhalten des Hydrazons gegen Phenylisocyanat: Werden monomolekulare Mengen des Hydrazons mit Phenylisocyanat gemischt, so tritt keinerlei Veränderung ein. Reaktion erfolgt erst, wenn die Mischung einige Minuten lang auf dem Wasserbad erwärmt wird. Die halbfeste Schmelze gibt in guter Ausbeute das Additionsprodukt als weiße Krystallmasse, die, aus Benzol-Alkohol gereinigt, farblose Täfelchen vom Smp. 184° bildet; dieselben erwiesen sich als leicht löslich in Äther oder Benzol, schwer löslich in Alkohol.

0,1908 g Subst.: 21,8 ccm N (18° und 731 mm).

$C_{28}H_{26}ON_4$. Ber. N: 12,93 Gef.: 12,74

Es ist also tatsächlich Phenylisocyanat addiert worden, und zwar ist das Cyanat mit dem Aminwasserstoff des Hydrazins zusammengetreten, denn die neue Verbindung gibt keine Hydrazonreaktion mehr. Es kommt ihr demnach folgende Formel zu:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3 \\ \quad\quad\quad\

Verhalten des Hydrazons gegen salpetrige Säure: Eine alkoholische Suspension von Hydrazon wurde mit wenig Eisessig und allmählich mit Natriumnitrit im Überschuß versetzt. Unter sehr geringer Erwärmung und Gelbfärbung klärte sich die Mischung; Wasser schied ein gelbes Öl ab, das die Liebermannsche Reaktion gab.

Einwirkung von Phosgen: 1 Mol. Hydrazon, in Benzol kalt gelöst, wurde nach und nach in die entsprechende Menge benzolischer Phosgenlösung eingetragen. Unter geringer Wärmeentwicklung erfolgte zunächst eine minimale krystalline Abscheidung, aber in ca. 10 Minuten schied sich aus der schmutzig braun gewordenen Flüssigkeit ein schmieriges Produkt ab. Unsere Vermutung, daß in demselben salzsaures Hydrazon enthalten sei, bestätigte sich nicht, denn mit nitroser Schwefelsäure entstand lediglich eine gelbe Farbe. Aus dem Filtrat wurden durch Petroläther wieder ölige Produkte gefällt, aus denen sich eine einheitliche Substanz nicht isolieren ließ.

Verhalten des Hydrazons gegen Aldehyde: A. Benzaldehyd. Durch einstündiges Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Aldehyd und Hydrazon ist eine Kondensation nicht zu erzielen, wohl aber dadurch, daß man molekulare Mengen der Komponenten im Schwefelsäurebad etwa 5 Minuten lang auf 120° erwärmt. Unter Wasseraustritt resultiert eine grüngelbe Schmelze, die aus Äther oder Benzol sehr leicht umkrystallisiert werden kann. Man erhält fast 90% der theoretischen Ausbeute an großen, derben rhomboederähnlichen Krystallen. Sie sind sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Pyridin, Aceton, Chloroform; leicht löslich in Toluol, Xylol, Essigester, schwieriger in Petroläther und Methyl- oder Äthyl-Alkohol. Die Verbindung hat die Eigenschaft, wechselnde Mengen Lösungsmittel aufzunehmen und zeigt dementsprechend verschiedene Schmelzpunkte (stets unter Blasenbildung). Aus Äther-Alkohol krystallisiert, schmilzt die Substanz bei 76°—77°, aus Benzol-Petroläther bei 78° bis 83°; aus Aceton bei 126°.

0,1334 g Subst. (aus Äther-Alkohol): 12,0 ccm N (16,5° u. 744 mm).

$C_{28}H_{25}N_3$. Ber. N: 10,44 Gef. 10,19

	Ber. für $C_{28}H_{25}N_3 . {}^1/_2 C_2H_5OH$:	für $C_{28}H_{25}N_3 . C_2H_5OH$:
N	9,88	9,37 %

0,1486 g Substanz (aus Benzol-Petroläther): 12,8 ccm N (18° und 739 mm).

$C_{28}H_{25}N_3$. Ber. N: 10,44 Gef.: 9,62

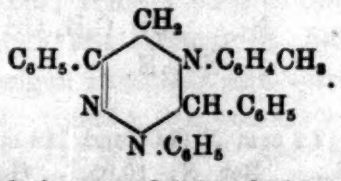
	Berechnet für $C_{28}H_{25}N_3 . {}^1/_2 C_6H_6$:	für $C_{28}H_{25}N_3 . C_6H_6$:
N	9,52	8,70 %

Auch als wir die beiden Produkte im Toluolbad trockneten, stimmten die gefundenen Gewichtsabnahmen mit den berechneten nicht überein. Das erhitzte Präparat besaß jedoch einen Stickstoffgehalt, der der Formel $C_{28}H_{25}N_3$, d. h. einer durch Kondensation äquimolekularer Mengen Hydrazon und Aldehyd entstandenen Verbindung entspricht; die Substanz war stark gelb gefärbt, erweichte bei 70° zu einem zähen Öl und wurde bei 100° dünnflüssig.

0,1926 g Subst.: 17,8 ccm N (17° und 749 mm).

$C_{28}H_{25}N_3$. Ber. N.: 10,44 Gef. 10,51.

Für das Kondensationsprodukt kann nur folgende Triazinformel in Betracht kommen:



Der Körper bleibt am Licht farblos; mit nitrithaltiger Schwefelsäure entsteht Blaufärbung. Mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure erfolgt beim Kochen Spaltung in Hydrazon und Benzaldehyd. Alkoholische oder gasförmige Salzsäure zu einer absolut ätherischen Lösung gegeben, bewirkt Zersetzung; es trübt sich die Lösung unter Abscheidung eines roten Öles.

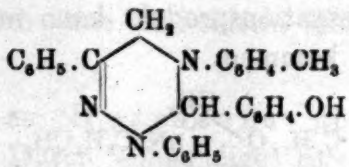
B. Salicylaldehyd. Molekulare Mengen Hydrazon und Salicylaldehyd werden im Schwefelsäurebad 5 Minuten lang auf 150° erhitzt; es entsteht eine rote Schmelze, die sich sehr leicht in Äther oder Benzol aufnehmen läßt. Aus diesen Lösungen kommen in sehr guter Ausbeute farblose, regelmäßige, sechsseitige Blättchen zur Krystallisation, die sehr leicht in Benzol, Chloroform, Pyridin, Aceton, Essigester, leicht in heißem Methyl- bzw. Äthylalkohol, schwer in Äther und kaum löslich in Petroläther sind. Aus Alkohol-Äther umkrystallisiert, zeigen sie den Smp. 156°—163°, aus Benzol-

Petroläther den Smp. 149°—153°, beidemale unter Gasentwicklung. Daß auch diese Verbindung wechselnde Mengen von Lösungsmittel enthält, geht einerseits daraus hervor, daß der Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren aus ein und demselben Lösungsmittel nicht konstant blieb, dann aus den Gewichtsabnahmen beim Trocknen im Toluolbad sowie aus den Daten der Analysen.

0,1565 g Subst. (aus Alkohol-Äther): 13,6 ccm N (18° u. 737 mm).
$C_{28}H_{25}ON_3$. Ber. N: 10,05 Gef.: 9,70
Ber. für $C_{28}H_{25}ON_3 . {}^1/_2\, C_2H_5OH$: 9,48 % N

0,2734 g Subst. (aus Benzol-Petroläther): 23,9 ccm N (17° u. 746 mm).
$C_{28}H_{25}ON_3$. Ber. N: 10,05 Gef.: 9,90
Ber. für $C_{28}H_{25}ON_3 . {}^1/_2\, C_6H_6$: 9,19 % N

Die Analyse eines im Toluolbad erhitzten Präparates, das bei 161° schmolz, ergab endlich den richtigen Wert für ein Kondensationsprodukt aus gleichen Mol. Hydrazon und Aldehyd, dem die Formel

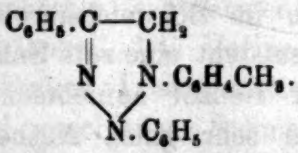


zukommen muß.

0,1389 g Subst.: 12,2 ccm N (14° und 749 mm).
$C_{28}H_{25}ON_3$. Ber. N: 10,05 Gef.: 10,13

Bei längerem Liegen färbt sich die Verbindung schwach gelblich; auch alkoholische Lösungen werden beim Kochen gelb. Alkoholische oder gasförmige Salzsäure bewirkt Abscheidung eines roten Öles; mit Natronlauge erfolgt allmählich Lösung.

Diphenylparatolyldihydroosotriazol,



Aus dem Hydrazon des Phenacyl-p-toluidins kann die Triazolverbindung besonders leicht erhalten werden. Es genügt, die alkoholische Lösung des Hydrazons unter Zusatz von wenig Eisessig einige Minuten lang aufzukochen; ja, meist fanden wir wenn die Kondensation mit Phenylhydrazin nicht in schwefel-

wasserstoffhaltigem Alkohol vorgenommen worden war, das Umwandlungsprodukt bereits in der Mutterlauge des Hydrazons. Beim Kochen des Hydrazons unter Eisessigzusatz färbt sich die alkoholische Lösung intensiv rotbraun, und beim Erkalten scheiden sich in einer Ausbeute von etwa 15% des angewandten Hydrazons weiße, haarfeine Nadeln aus, die asbestähnlich in großen Drusen erscheinen. Wird die Reaktionsflüssigkeit, nachdem mit Wasser keine Abscheidung mehr erfolgt, alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert, so erhält man aus dem ätherischen Extrakt ein gelbes Öl, das Phenylhydrazin enthält; außerdem findet sich viel p-Toluidin vor. Die weißen Nadeln des Osotriazols schmelzen bei 152°, sind sehr beständig und in allen Solventien schwerer löslich als das Hydrazon; in heißem Alkohol sind sie relativ leicht löslich. Mit nitrithaltiger Schwefelsäure entsteht nach einiger Zeit eine intensive Rotfärbung. Die Verbindung besitzt weder saure noch basische Eigenschaften. — Kocht man die karminrote Lösung der Nadeln in konzentrierter Salzsäure, so tritt offenbar tiefgehende Zersetzung ein; Wasser bewirkt nur minimale Trübung der Lösung, und auch mit Ammoniak fiel nur eine geringe Menge eines schmierigen Produkts aus, das nach Isonitril roch.

0,1545 g Subst.: 0,4569 g CO_2 und 0,090 g H_2O.
I. 0,1501 g Subst.: 17,3 ccm N (20° und 741 mm).
II. 0,1435 g Subst.: 17,0 ccm N (18° und 726 mm).
III. 0,1423 g Subst.: 16,8 ccm N (17° und 728 mm).

$C_{21}H_{19}N_3$. Ber.: C 80,46 H 6,11 N 13,45
Gef.: C 80,65 H 6,51 N I. 12,79 II. 13,00 III. 13,05

Die Differenz im Stickstoffgehalt rührt offenbar daher, daß die Verbindung sehr schwer verbrennbar ist, denn die gefundenen Werte nähern sich den berechneten um ein Wesentliches, wenn die Substanz mit sehr fein verteilten Oxydationsmitteln gemischt war. (Gefälltes Kupferoxyd bei Analyse II resp. Bleichromat und Kaliumdichromat bei Analyse III.) Die Werte für Stickstoff wurden bei den Dihydroosotriazolen durchweg etwas zu niedrig gefunden.

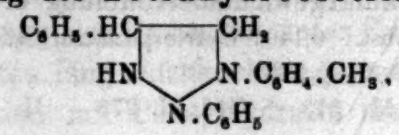
Die im Beckmannschen Apparat in Benzollösung (20 g) ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab

I. 0,1613 g Subst.: 0,146° Gefrierpunktserniedrigung.
II. 0,5140 g Subst.: 0,412° „
Ber. M: 313 Gef.: I. 276 II. 311

Die angegebene Formel wird durch folgende Tatsachen gestützt: Aus den Analysen und der Molekulargewichtsbestimmung geht hervor, daß der Körper aus dem Hydrazon nur durch geringe Veränderungen in der Molekel hervorgegangen sein kann. Analoge Umwandlungsprodukte konnten wir nur bei monosubstituierten Phenacylaminen $C_6H_5.CO.CH_2.NHR$ erhalten, in denen also die Amingruppe noch ein Wasserstoffatom trägt. Ferner sind die neuen Verbindungen nicht mehr basisch und reagieren weder mit Phenylisocyanat noch mit Aldehyden, auch ist labiler Wasserstoff weder mit Nitrit noch mit Benzoylchlorid nachweisbar, während das Hydrazon, wie bereits ausgeführt, leicht mit diesen Agentien in Reaktion zu bringen ist. Die fragliche Verbindung entsteht tatsächlich durch

Oxydation des Hydrazons: Amylnitrit wirkt nicht oxydierend, sondern gibt Veranlassung zur Bildung des salpetrigsauren Salzes des Hydrazons. Dasselbe bildet farblose Nadeln, die sich sehr schwer in Benzol, sehr leicht in Alkohol lösen. Durch Natriumcarbonat konnten wir das Salz wieder in das Hydrazon zurückführen. Kaliumpermanganat scheint trotz sehr vorsichtigen Arbeitens nicht in der gewünschten Weise zu oxydieren, sondern größere Veränderungen im Molekül zu veranlassen. Wir konnten nur wenig eines gelbroten Öles erhalten. Mittels Chromsäure kann man dagegen beim Arbeiten in der Kälte das Hydrazon in die Triazolverbindung überführen; die Ausbeute an dieser betrug bis zu 40%, also fast das Dreifache der oben angegebenen Menge. Hydrazon (3 Mol.) in Acetonlösung wird in eine Lösung von Chromsäure (2 Mol.) in Eisessig gegeben; dabei entsteht eine schmutzigbraune Flüssigkeit, aus der durch vorsichtigen Zusatz von Wasser die weißen Nadeln vom Smp. 152° abgeschieden werden.

Eine Reduktion des Osotriazols gelang weder mit Zinnchlorür und Salzsäure, noch mit Zinkstaub und Ammoniak oder Natronlauge. Erst metallisches Natrium in Alkohol führte zum Ziel: Es wurden 2 Atome Wasserstoff aufgenommen unter Bildung des Tetrahydroosotriazols



zugleich ein Beweis für die große Beständigkeit des vorliegenden Fünfringes. Zu einer Lösung von 0,5 g des Dihydroosotriazols in 50 g Alkohol wurde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler 5 g Natrium in kleinen Stücken nach und nach gegeben. Aus der gelben Lösung fällt bei reichlichem Wasserzusatz das Reaktionsprodukt aus. Letzteres war in einer Menge von über 70% entstanden und bildete, aus Äther oder Alkohol krystallisiert, farblose, regelmäßig sechsseitige Täfelchen, die bei 118° erweichen und bei 122° schmelzen. Der Körper zeigt sehr schöne Opalescenz (ähnlich reinem Anthracen) und kann je nach Konzentration der Lösung und Schnelligkeit des Abkühlens auch in feinen Nädelchen krystallisieren. Er ist sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, löslich in Alkohol, Äther, heißem Ligroin, sehr schwer löslich in Petroläther. Saure Eigenschaften waren nicht zu erkennen, dagegen basische: Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine absolut ätherische Lösung erfolgte sofort Abscheidung eines voluminösen weißen Niederschlages, der Halogenreaktion gab; in kurzer Zeit wurde der Niederschlag weinrot, die Flüssigkeit selbst blieb farblos.

Die reduzierte Verbindung gab mit nitrithaltiger Schwefelsäure nach kurzer Zeit die nämliche bordeauxrote, tagelang haltbare Färbung wie das Dihydroosotriazol, ein Zeichen, daß unter der oxydierenden Wirkung der Nitrose wieder die Rückverwandlung stattgefunden hat. Tatsächlich läßt sich mittels salpetriger Säure das Tetrahydroosotriazol wieder glatt zum Dihydroderivat oxydieren.

0,1978 g Subst.: 0,5825 g CO_2 und 0,1194 g H_2O.

$C_{21}H_{21}N_3$.	Ber.	C 79,95	H 6,71
	Gef.	C 80,31	H 6,75

Semicarbazon des Phenacyl-p-toluidins,

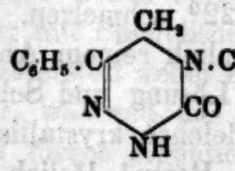
$$C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3\ (1,4)$$
$$\overset{\cdot\cdot}{N}.NH.CO.NH_2$$

Das Semicarbazon bildet weiße, spezifisch leichte Nadeln, die beim Verreiben ziemlich stark elektrisch werden und bei 182° unter Gasentwicklung schmelzen. Sie sind sehr schwer löslich in Gasolin und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, wesentlich löslicher in Chloroform. In einer alkoholisch-essig-

sauren Lösung erfolgt bei tagelangem Liegen Spaltung in Phenacyl-p-toluidin und Semicarbazid.

0,1344 g Subst.: 24,2 ccm N (19° und 742 mm).
$C_{16}H_{18}ON_4$. Ber. N: 19,90 Gef.: 20,10

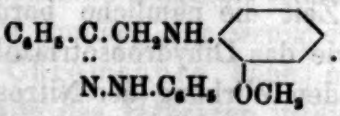
Erhitzt man das Semicarbazon im Schwefelsäurebad auf 205° bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung und krystallisiert die erhaltene Schmelze aus Alkohol um, so erhält man das Triazinderivat



in farblosen, derben Nädelchen, die bei 208° schmelzen und in Äther kaum, in Benzol leichter und in Chloroform sehr leicht löslich sind. Aus einer Lösung in Chloroform kamen sehr schön ausgebildete, durchsichtige Täfelchen, die aber an der Luft sehr schnell verwitterten.

0,1496 g Subst.: 21,7 ccm N (21,5° und 736 mm).
$C_{16}H_{15}ON_3$. Ber. N: 15,88 Gef.: 15,86

Phenylhydrazon des Phenacyl-o-anisidins,



Phenacyl-o-anisidin ist in normaler Weise aus ω-Bromacetophenon und o-Anisidin zu erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, wobei eine geringe Menge schwer löslicher gelber Nadeln (wohl Diphenacyl-o-anisidin) zurückblieben, erhielten wir ein reines Produkt in Form gelber Nadeln, die bei 89° schmolzen; läßt man rasch erkalten, so fallen gelbe Blättchen an. Der Körper ist äußerst leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther, auch leicht in Alkohol, Ligroin, Gasolin und schwieriger in Petroläther. Ähnlich dem Phenacylanilid zeigt er Neigung sich zu zersetzen.

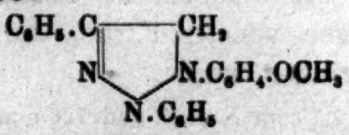
0,1465 g Subst.: 7,6 ccm N (14,5° und 742 mm).
$C_{15}H_{15}O_2N$. Ber. N: 5,82 Gef.: 5,91

An Hydrazon erhielten wir beim Arbeiten nach der gewöhnlichen Methode 90% der theoretischen Menge. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es schwach gelbliche Nadeln

vom Smp. 105°, die nur sehr schwer farblos zu erhalten sind, da die Lösungen in den verschiedenen Solventien sich beim Erhitzen mehr oder weniger rotbraun färben. Mit nitroser Schwefelsäure tritt intensive Blaufärbung auf.

0,1436 g Subst.: 16,2 ccm N (15° und 743 mm).
$C_{21}H_{21}ON_3$. Ber. N: 12,72 Gef.: 12,85

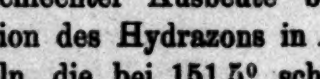
Das Osotriazol



entsteht in schlechter Ausbeute bei längerem Stehenlassen einer Suspension des Hydrazons in Alkohol. Es bildet derbe, spießige Nadeln, die bei 151,5° schmelzen; dieselben werden in Chloroform und warmem Benzol sehr leicht aufgenommen, schwerer in Äther; in Alkohol sind sie wesentlich schwerer löslich als das Hydrazon.

0,1454 g Subst.: 15,8 ccm N (17° und 740 mm).
$C_{21}H_{19}ON_3$. Ber. N: 12,79 Gef.: 12,21

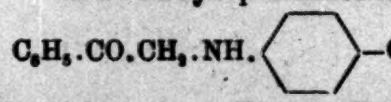
Semicarbazon des Phenacyl-o-anisidins,



Eine Mischung von äquimolekularen Mengen Phenacyl-o-anisidin und Semicarbazid-Chlorhydrat in alkoholischer Suspension erwärmten wir nach Zusatz von Natriumacetat etwa $^1/_2$ Stunde lang auf 50°, wobei glatt Lösung erfolgte. Wasserzusatz schied neben Semicarbazon unverändertes Aminoketon ab, das mit Äther entfernt werden konnte. Aus Alkohol krystallisiert das Semicarbazon in schmalen Blättchen, die bei 176° unter Gasentwicklung schmelzen. Sie sind leicht löslich in Chloroform, weniger leicht in Alkohol und Benzol, kaum in Äther und Ligroin.

0,1472 g Subst.: 24,3 ccm N (15,5° und 744 mm).
$C_{16}H_{18}O_2N_4$. Ber. N: 18,83 Gef.: 18,79

Phenacyl-p-anisidin,



Bei der Einwirkung von Phenacylbromid auf p-Anisidin entstehen drei verschiedene Verbindungen. Als erstes Reak-

tionsprodukt kommt in einer Ausbeute von ca. 65% Phenacyl-p-anisidin in gelben Blättchen zur Ausscheidung. Dieselben schmelzen bei 93° und sind sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther, leicht in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Ligroin. Beim Liegen über konzentrierter Schwefelsäure färben sie sich wohl infolge geringer Zersetzung rötlich. Auffallenderweise gibt die alkoholische Lösung der Verbindung mit Eisenchlorid eine violette Farbe, die sonst bei keinem Phenacylamin beobachtet wurde.

0,1410 g Subst.: 7,7 ccm N (16° und 726 mm).
$C_{15}H_{15}O_2N$. Ber. N: 5,82 Gef.: 6,04

Aus der Mutterlauge des vorstehenden Aminoketons lassen sich Nadeln und wenige orangegelbe Täfelchen isolieren, die beide in Alkohol sehr schwer löslich sind. Beide sind zu trennen durch Benzol, in dem die Nadeln leichter löslich sind als die Täfelchen.

Die orangegelben Täfelchen schmelzen bei 181° und geben mit wäßrigem Eisenchlorid eine gelbbraune Farbe.

0,1591 g Subst.: 7,7 ccm N (16° und 726 mm) Gef. N: 6,00

Die Stickstoffbestimmung läßt in der Verbindung ein Isomeres des Aminoketons vermuten, leider erlaubte aber die geringe Ausbeute nicht, Untersuchungen in dieser Richtung anzustellen.

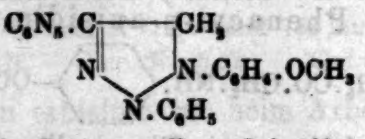
Das dritte Reaktionsprodukt, die oben erwähnten gelben Nadeln, endlich schmilzt bei 180° und ist in allen Lösungsmitteln wesentlich schwerer löslich als die Blättchen vom Smp. 93°. In dieser Substanz liegt Diphenacyl-p-anisidin vor.

$$(C_6H_5.CO.CH_2)_2.N.C_6H_4.OCH_3.$$

0,1880 g Subst.: 6,8 ccm N (15° und 730 mm).
$C_{22}H_{21}O_3N$. Ber. N: 3,91 Gef.: 4,15

Phenacyl-p-anisidin und Phenylhydrazin.

In krystallisierter Form konnten wir nur das Osotriazol



fassen, das Phenylhydrazon selbst fiel ölig aus. Durch Auflösen des erhaltenen Öles in nicht zu wenig Alkohol erhielten

wir in schlechter Ausbeute weiße, verfilzte, seidenglänzende Nädelchen, die bei 156° schmolzen. Mit nitroser Schwefelsäure entstand sofort eine intensive Rotfärbung. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, schwer in Petroläther, Ligroin und Alkohol, sehr schwer in Äther.

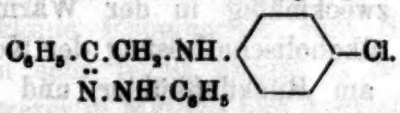
0,1820 g Subst.: 20,3 ccm N (17° und 729 mm).
$C_{21}H_{19}ON_3$. Ber. N: 12,79 Gef.: 12,35

Semicarbazon des Phenacyl-p-anisidins,

$$C_6H_5.C(=N.NH.CO.NH_2).CH_2.NH.C_6H_4.OCH_3\ (1,4)$$

Hier ließen wir die Einwirkung bei 50°—60° vor sich gehen. Das Semicarbazon bildet weiße, verfilzte Nadeln, die beim Verreiben stark elektrisch werden und bei 145° unter Gasentwicklung schmelzen. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol und Benzol, kaum in Äther und Ligroin.

Phenylhydrazon des Phenacyl-p-chloranilins,



Phenacyl-p-chloranilin stellten wir nach H. Kunckel[1]) dar und erhielten 85% der berechneten Ausbeute. Weiße Blättchen vom Smp. 168°.

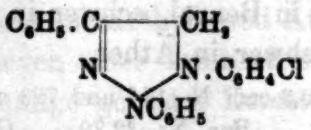
Bei der Schwerlöslichkeit des Phenacyl-p-chloranilins in Alkohol vollzog sich die Kondensation in der Kälte nur sehr unvollständig. Es wurde deshalb die alkoholisch-essigsaure Suspension von Aminoketon und Phenylhydrazin 1½ Stunde lang bei 60°—70° erwärmt; dabei trat Lösung ein, und beim Erkalten schied sich das Hydrazon ab. Es bildet in reinem Zustand schwach gelbliche Nadeln vom Smp. 147° und ist sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und wird beim Erwärmen auch von Gasolin in größerer Menge aufgenommen.

0,1551 g Subst.: 17,2 ccm N (14,5° und 741 mm).
$C_{20}H_{18}N_3Cl$. Ber. N: 12,55 Gef.: 12,62

Ließen wir die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Aminoketon bei Siedetemperatur vor sich gehen, oder wurde

[1]) Ber. 30, 574.

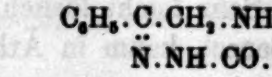
das Hydrazon öfters aus Alkohol unter Zusatz von Eisessig umkrystallisiert, so fiel aus der rotbraun gewordenen Flüssigkeit das Osotriazol



in Form weißer, seidenglänzender Nadeln vom Smp. 153° aus. Die Krystalle lösten sich in Alkohol wesentlich schwerer als das Hydrazon und gaben mit nitroser Schwefelsäure ein beständiges Bordeauxrot.

0,1424 g Subst.: 15,0 ccm N (14° und 742 mm).
$C_{20}H_{16}N_3Cl$. Ber. N: 12,62 Gef.: 12,04

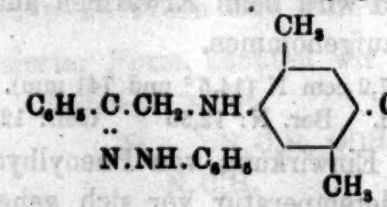
Semicarbazon des Phenacyl-p-chloranilins,



Auch die Einwirkung von Semicarbazid auf Phenacylchloranilin wird zweckmäßig in der Wärme vorgenommen. Wir kochten die alkoholische Lösung der Komponenten unter Chloroformzusatz am Rückflußkühler und erhielten so das Semicarbazon in guter Ausbeute. Es bildet feine Nadeln, die zu großen Drusen vereinigt sind. Der Schmelzpunkt des Semicarbazons ist merkwürdigerweise derselbe wie der des Aminoketons, nämlich 167°; während letzteres aber ohne Zersetzung schmilzt, geht das Semicarbazon unter Ammoniakentwicklung in die entsprechende Triazinverbindung über. Das Semicarbazon ist löslich in Alkohol und heißem Chloroform, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin.

0,1562 g Subst.: 26,2 ccm N (21° und 735 mm).
$C_{15}H_{17}ON_4Cl$. Ber. N: 18,44 Gef.: 18,36

Phenylhydrazon des Phenacylpseudocumidins,



Phenacylpseudocumidin ist auf die gewöhnliche Weise in der Kälte darzustellen. Es bildet (aus Alkohol) gelbe

Nädelchen vom Smp. 122°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther, etwas schwerer in Gasolin. Die Ausbeute war fast quantitativ.

0,1583 g Subst.: 8,0 ccm N (18° und 741 mm).

$C_{17}H_{19}ON$. Ber. N: 5,54 Gef.: 5,66

Das ebenfalls in guter Ausbeute anfallende Hydrazon bildet feine, verfilzte Nadeln, die am vorteilhaftesten aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert werden und in reinem Zustand den Smp. 155° zeigen. Die Substanz geht sehr leicht in Chloroform und heißen Eisessig, leicht in Benzol und Essigester, schwieriger in Äther, während sie in Methyl- und Äthyl-Alkohol, in Gasolin und Petroläther nur sehr schwer löslich ist.

0,1527 g Subst.: 16,8 ccm N (18° und 739 mm).

$C_{33}H_{38}N_2$. Ber. N: 12,27 Gef.: 12,29

Aus den Mutterlaugen des eben beschriebenen Hydrazons konnten wir bei einigen Versuchen gelbe Krystalle in geringer Menge gewinnen, die nach öfterem Umkrystallisieren aus Methylalkohol kleine Rhomboeder vom Smp. 118° bildeten. Dieselben waren sehr leicht löslich in Benzol, Gasolin und Petroläther, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol. Der Körper gab mit nitroser Schwefelsäure eine intensiv blaue Lösung und lieferte bei der Stickstoffbestimmung Zahlen, die ebenfalls dafür sprechen, daß hier die in allen anderen Fällen vergeblich gesuchte isomere Form des Hydrazons vorliegt. Leider bildete sich dieses Isomere nicht nur in geringer Menge, sondern bei den oft wiederholten Darstellungsversuchen konnten wir meist nicht einmal Spuren von demselben isolieren, so daß wir schließlich von weiteren Bemühungen abstehen mußten.

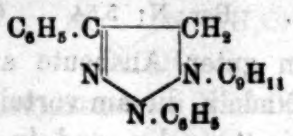
0,1444 g Subst.: 15,8 ccm N (16° und 728 mm).

$C_{33}H_{38}N_2$. Ber N: 12,27 Gef.: 12,15

Bei längerem Erhitzen einer Eisessig enthaltenden alkoholischen Lösung des Hydrazons (Smp. 155°) färbte sich diese schließlich rotbraun und zur Ausscheidung kamen glänzende, gelbe, nicht mehr verfilzte Nädelchen, die bei 137° schmolzen. Sie waren sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Methyl- und Äthylalkohol und in Ligroin. Die gelbe Farbe war dem Körper nicht eigentümlich, denn durch Behandeln mit Tierkohle resultierten farblose Krystalle vom Smp. 139°.

Nitrithaltige Schwefelsäure gab eine bordeauxrote Färbung. Auch der Analyse zufolge liegt in der Verbindung das

Diphenylpseudocumyldihydroosotriazol,



vor.

0,1358 g Subst.: 14,2 ccm N (14,5° und 740 mm).

$C_{23}H_{23}N_3$. Ber. N: 12,34 Gef.: 11,89

Wie oben bereits angegeben, ist das Hydrazon in heißem Eisessig sehr leicht löslich. Dabei färbt sich die Flüssigkeit bald tiefbraunrot, und bei entsprechender Konzentration kommen beim Erkalten, eventuell auf Zusatz von Wasser derbe Krystalle zur Abscheidung, die, aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert, dicke, rautenförmige, gelbliche Tafeln bilden. Sie fielen in einer Menge von etwa 40% des angewandten Hydrazons an. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 203°, nitrose Schwefelsäure gibt eine bräunliche Färbung. Die Krystalle sind sehr schwer löslich in Methyl- bzw. Äthylalkohol und Äther, leicht in Chloroform, Essigester, Benzol und Aceton. Es ließen sich weder basische, noch saure Eigenschaften wahrnehmen.

I. 0,1343 g Subst.: 0,4104 g CO_2 und 0,0828 g H_2O.
II. 0,1617 g Subst.: 13,6 ccm N (17,5° und 739 mm).
III. 0,1546 g Subst.: 13,1 ccm N (18° und 729 mm).

Gef.: C 83,34 H 6,89 N II. 9,41 III. 9,33

Wie die Analysen zeigen, liegt eine Acetylverbindung, wie wir zunächst vermuteten, nicht vor. Die neue Verbindung kann auf dem gleichen Wege auch aus dem Osotriazolderivat erhalten werden. Allem Anschein nach hat der Eisessig eine tiefgehende Spaltung des Hydrazons bzw. der Triazolverbindung verursacht, denn aus der Reaktionsflüssigkeit war neben Phenylhydrazin noch ein gelbrotes Öl zu extrahieren, aus dem sich weiterhin ein in farblosen, verfilzten Nadeln krystallisierender Körper isolieren ließ, der sich in nitroser Schwefelsäure mit grüner Farbe löste.

Semicarbazon des Phenacylpseudocumidins,

$$C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_2.NH.C_9H_{11}$$
$$\overset{\cdot\cdot}{N}.NH.CO.NH_2$$

Das Semicarbazon schießt aus Alkohol in langen, feinen, seidenglänzenden Nadeln an, die bei 179° unter Gasentwicklung schmelzen. In Chloroform ist die Verbindung äußerst leicht, in Benzol und Alkohol beim Erwärmen ziemlich leicht, in Äther und Gasolin kaum löslich.

0,1548 g Subst.: 24,9 ccm N (15° und 741 mm).

$C_{18}H_{22}ON_4$. Ber. N: 18,11 Gef.: 18,27

Phenylhydrazone des Phenacyldibenzylamins,

$$C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_2.N:(CH_2.C_6H_5)_2$$
$$\overset{\cdot\cdot}{N}.NH.C_6H_5$$

Phenacyldibenzylamin[1]), aus ω-Bromacetophenon und Dibenzylamin erhalten, bildet lange, weiße Nadeln (aus Alkohol) vom Smp. 81°. Die Ausbeute an Reinprodukt betrug 65% der berechneten Menge.

0,1838 g Subst.: 7,5 ccm N (17° und 731 mm).

$C_{22}H_{21}ON$. Ber. N: 4,44 Gef.: 4,54

Erhitzt man molekulare Mengen des Aminoketons und Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung 1 Stunde lang unter Rückfluß, so scheiden sich beim Erkalten, eventuell auf Wasserzusatz, die beiden isomeren Hydrazone nebeneinander ab. Auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol können die Isomeren getrennt werden. In Alkohol schwerer löslich sind farblose Blätter vom Smp. 107°, die sich am Licht gelblich färben, nach einigem Liegen im Dunkeln aber wieder farblos werden. In Alkohol leichter löslich sind farblose, verfilzte Nadeln vom Smp. 75°. In anderen Lösungsmitteln zeigen die beiden Isomeren nur sehr geringe Unterschiede, sie lösen sich sehr leicht in Benzol, leicht in Äther und siedendem Alkohol.

0,1611 g Subst. (Nadeln, Smp. 75°): 15,0 ccm N (17° und 728 mm).

$C_{28}H_{27}N_3$. Ber. N: 10,37 Gef.: 10,34

[1]) Einige Versuche über Phenacyldibenzylamin, Phenacylphenylmethylamin und deren Hydrazone sind bereits vor einiger Zeit von R. Zahn angestellt worden (Dissertation, Erlangen 1909).

0,1484 g Subst. (Blätter, Smp. 107°): 13,7 ccm N (17° und 736 mm).

$C_{22}H_{21}N_3$. Ber. N: 10,37 Gef.: 10,36

Alkoholische Salzsäure bewirkt Umlagerung der Nadeln vom Smp. 75° in die Blätter vom Smp. 107°. In einer alkoholischen Lösung der Nadeln entsteht mit alkoholischer Salzsäure das salzsaure Salz des Hydrazons, das kleine, weiße Nadeln bildet und bei 255° unter Verkohlen schmilzt. Versetzt man die alkoholische Lösung des Salzes mit Ammoniak, so fällt eine Base aus, die aus Alkohol in Blättchen vom Smp. 107° krystallisiert, die mit dem hochschmelzenden Hydrazon identisch sind. — Eine Umlagerung der Nadeln in die Blätter läßt sich auch durchführen, indem man die Nadeln im Schwefelsäurebad einige Minuten lang auf 105° erhitzt. Es bilden somit die höher schmelzenden Blättchen die stabile Form.

Phenylhydrazon des Phenacylphenylmethylamins,

$$C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_2.N.(CH_3).C_6H_5$$
$$\overset{\cdot\cdot}{N}.NH.C_6H_5$$

Zur Darstellung des Aminoketons gehen W. Staedel und O. Siepermann[1]) vom Dimethylanilin aus; wir benutzten Monomethylanilin und ließen in der üblichen Weise Phenacylbromid auf dasselbe einwirken. Die Verbindung bildet, aus Alkohol gereinigt, gelbe, glänzende Täfelchen vom Smp. 120°, die sich bei längerem Liegen an der Luft etwas grünlich färben.

Erwärmt man die Komponenten in alkoholischer Lösung mit etwas Essigsäure etwa 1 Stunde lang auf dem Wasserbad unter Rückfluß, so erhält man beim Erkalten das Hydrazon in guter Ausbeute. Dasselbe krystallisiert aus Alkohol in zu Drusen vereinigten, farblosen oder schwach gelblichen, glänzenden Blättchen vom Smp. 98°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht löslich in Äther, Alkohol, auch in Gasolin.

0,1452 g Subst.: 16,8 ccm N (14° und 738 mm).

$C_{21}H_{21}N_3$. Ber. N: 13,33 Gef.: 13,21

Zum Unterschied von den Hydrazonen der monosubstituierten Phenacylamine $C_6H_5.CO.CH_2.NHR$ werden die disubstituierten Derivate durch Kochen in Alkohol unter Eisessig-

[1]) Ber. 14, 983.

zusatz nicht verändert, indem hier die Möglichkeit zur Bildung von Osotriazolen ausgeschlossen ist.

Bei tagelangem Stehenlassen einer alkoholischen Lösung des Hydrazons mit Eisessig färbte sich die gelbe Lösung intensiv blaugrün; es trat offenbar Spaltung in Phenylhydrazin und Aminoketon ein, welch letzteres sich langsam zersetzt und die blaugrüne Farbe der Flüssigkeit bedingt, die durch Alkali in Gelb umschlägt.

Semicarbazon des Phenacylphenylmethylamins,

$$C_6H_5.\overset{\ddot{N}.NH.CO.NH_2}{C}.CH_2.N.(CH_3).C_6H_5.$$

Die Komponenten wurden 1 Stunde lang auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Beim langsamen Abkühlen kamen nach Wasserzusatz weiße und daneben orangerote, nadelförmige Krystalle heraus, von denen erstere beim Erwärmen in Benzol sehr schwer, letztere leicht löslich waren. Die orangefarbigen Krystalle sind vermutlich ein Oxydationsprodukt des Semicarbazons, denn bei den Versuchen, die in der Kälte in geschlossenem Gefäß vorgenommen wurden, entstanden sie nicht mehr.

Die farblosen Krystalle stellen das Semicarbazon dar, das, aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert, wasserhelle Täfelchen bildet, die bei 202° unter Gasentwicklung schmelzen. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, Äther und siedendem Benzol.

0,1347 g Subst.: 24,0 ccm N (19° und 740 mm).

$C_{16}H_{18}ON_4$. Ber. N: 19,90 Gef.: 19,84

Das Semicarbazon — und aus Analogiegründen auch die übrigen hier behandelten Semicarbazone — besitzt offenbar die angegebene normale Struktur, da nach dem Verhalten gegen Quecksilberoxyd eine leicht oxydable Gruppe in dem Molekül nicht vorhanden ist. Die tautomere Form

$$C_6H_5.\underset{|}{C}{=}CH.NR_2$$
$$NH.NH.CO.NH_2$$

dürfte also nicht vorhanden sein. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt erleidet das Semicarbazon eine tiefgreifende Zersetzung.

Semicarbazone des Phenacylphenyläthylamins,

$C_6H_5.C.CH_2.N.(C_2H_5).C_6H_5$
$\ddot{N}.NH.CO.NH_2$

A. Weller[1]) hat Phenacyläthylanilin aus Phenacylbromid und Diäthylanilin gewonnen; wir erhielten den Körper aus Monoäthylanilin nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als lange, feine Nadeln, die schwach grünliche Farbe zeigten und bei 95° schmolzen. — Da das Phenylhydrazon stets ölig anfiel, so wandten wir uns dem Semicarbazon zu.

Bei der Darstellung, die man bei Wasserbadtemperatur bewerkstelligt, ist der Sauerstoff der Luft möglichst auszuschließen, da sonst als Nebenprodukt eine in orangegelben Blättchen krystallisierende Verbindung entsteht, die die Reinigung des Semicarbazons erschwert. Dieser durch geringe Löslichkeit ausgezeichnete Körper stellt vermutlich ein Oxydationsprodukt des Semicarbazons dar; leider war die erhaltene Menge so gering, daß sie nicht einmal zur Analyse hinreichte. — Das Semicarbazon fällt in zwei Formen an: farblose, zu Drusen vereinigte Blättchen vom Smp. 153° und ebenfalls farblose Nadeln vom Smp. 145°. Die Trennung macht ziemliche Schwierigkeit, da beide Formen sich in ihrer Löslichkeit wenig voneinander unterscheiden, sie sind löslich in Äther, Methyl- oder Äthylalkohol, sehr leicht in Benzol, Essigester und Chloroform. Eine Scheidung der Krystalle gelang dadurch, daß bei sehr langsamem Auskrystallisieren die Nadeln ziemlich derb anfallen und sich dann naturgemäß in Alkohol langsamer lösen als die fein krystallisierten Blättchen. Das Isomere vom Smp. 153° (Blättchen), das der Menge nach überwiegt, ist sonst in Alkohol etwas schwerer löslich.

0,1486 g Subst. (Blättchen, Smp. 153°): 25,6 ccm N (23° u. 740 mm).
$C_{17}H_{20}ON_4$. Ber. N: 18,95 Gef.: 18,80

0,1590 g Subst. (Nadeln, Smp. 145°): 27,7 ccm N (21° u. 738 mm).
$C_{17}H_{20}ON_4$. Ber. N: 18,95 Gef.: 19,15

Die Umlagerung des niedrig schmelzenden Semicarbazons in das Isomere scheint bedeutend schwerer zu erfolgen wie beim Hydrazon des Phenacyldibenzylamins; wenigstens erhielten

[1]) Ber. 16, 26.

wir aus einem Gemisch der Isomeren in Alkohol ein Chlorhydrat, aus dem durch Ammoniak wieder das Gemenge abgeschieden wurde, wie sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte. Auch lieferte eine Probe, die eine Zeitlang bei 160° im Schmelzfluß erhalten worden war, eine Krystallmasse (aus Alkohol), die etwa zu gleichen Teilen aus wasserhellen, hübsch ausgebildeten Nadeln oder Säulen und etwas gelblichen, zu Drusen vereinigten Blättern bestand.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Zur Kenntnis aliphatischer Nitrokörper.

X. Mitteilung[1]): Über Hydroxamsäurechloride;

von

Wilhelm Steinkopf und **Boris Jürgens.**

Vor einiger Zeit berichtete der eine von uns über zwei Körper[2]), deren einen man erhielt bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Nitroacetamidammoniak oder Methazonsäure sowie von trockenem Chlorwasserstoff auf Nitroacetonitril[3]) oder Nitroacetamid in ätherischer Suspension, deren anderer bei der Behandlung von Methazonsäure mit trockenem Chlorwasserstoff entstand. Beide Körper wurden damals für raumisomer gehalten und nach ihren Reaktionen und Entstehungsweisen angesprochen als β- bzw. α-Hydroxamoxalsäureimidchlorid:

$$\begin{matrix} C(:NOH).(OH) \\ | \\ C(:NH).Cl \end{matrix}$$

---

[1]) IX. Mitteilung: Ber. 44, 497 (1911).

[2]) Steinkopf u. Bohrmann, Ber. 41, 1046 (1908); Steinkopf, dies. Journ. [2] 81, 97; 193 (1910).

[3]) Entgegen der früheren Angabe kann man auch aus dem Rohnitril den Körper in recht guter Ausbeute erhalten.

A priori wäre ja für diese Körper noch die Auffassung als Chloroximidokörper in Betracht zu ziehen gewesen, dann hätte man den ersten als Chloroximidoacetamid:

$$\begin{matrix} Cl.C:NOH \\ | \\ CONH_2 \end{matrix},$$

den zweiten als Chloroximidoacetaldoxim (Monochlorglyoxim):

$$\begin{matrix} Cl.C:NOH \\ | \\ CH:NOH \end{matrix}$$

bezeichnen müssen.

Wenn diese letztere Auffassung zunächst nicht weiter diskutiert wurde, so geschah das in der Hauptsache deshalb, weil die Bildung eines Chloroximidoacetamids aus Methazonsäure und Thionylchlorid bzw. Nitroacetonitril und Chlorwasserstoff bei Abwesenheit von Wasser nicht sehr wahrscheinlich war. Die Reaktion zwischen Methazonsäure und Thionylchlorid verläuft, wie wir feststellen konnten, in mehreren Phasen. Zuerst tritt, auch in der Kälte, Wasserentziehung unter Bildung von Nitroacetonitril ein:

$$CH_2NO_2.CH(:NOH) + SOCl_2 = CH_2NO_2.CN + SO_2 + 2HCl.$$

In der zweiten Phase hätte sich die Nitrogruppe unter dem Einfluß des Chlorwasserstoffs zur Hydroxamsäuregruppe umlagern müssen, die Hydroxamsäure hätte mit dem Chlorwasserstoff unter Bildung von einem Molekül Wasser ein Hydroxamsäurechlorid liefern müssen, und schließlich hätte dieses ein Molekül Wasser trotz der großen ätherischen Verdünnung, in der gearbeitet wurde, die Nitrilgruppe zur Amidgruppe verseifen müssen:

$$CH_2NO_2.CN \xrightarrow{HCl} C(OH)(:NOH).CN;$$
$$C(OH)(:NOH).CN + HCl = C(Cl)(:NOH).CN + H_2O;$$
$$C(Cl)(:NOH).CN + H_2O = C(Cl)(:NOH).CONH_2.$$

Dies letztere aber erschien uns nicht sehr wahrscheinlich.

Als wir nun zur endgültigen Erledigung dieser Frage trockenen Chlorwasserstoff auf eine ätherische Lösung von Nitroessigester einwirken ließen, erhielten wir nicht die entsprechende Hydroxamsäure, sondern das Hydroxamsäurechlorid:

$$CH_2NO_2.COOC_2H_5 \xrightarrow{HCl} C(Cl)(:NOH).COOC_2H_5,$$

dessen Identität mit dem aus Chloracetessigester und rauchender Salpetersäure[1]) bzw. aus Essigesternitrolsäure und Salzsäure[2]) dargestellten Chloroximidoessigester sowohl durch Schmelzpunkt und Analyse, wie durch die Überführung in Furoxandicarbonsäureester bzw. Furoxandicarbonsäureamid[3]), sowie mit Anilin in α-Oximido-α-phenylamidoessigester (Phenylisonitrosoglykokollester)[4]) festgestellt werden konnte.

Demnach war es kaum mehr zweifelhaft, daß dem oben erwähnten, sogenannten β-Hydroxamoxalsäureimidchlorid die Formel eines Chloroximidoacetamids, dem α-Hydroxamoxalsäureimidchlorid diejenige eines Chloroximidoacetaldoxims (Monochlorglyoxims) zugesprochen werden mußte. In der Tat ließ sich das Chloroximidoacetamid mit Soda leicht unter intermediärer Bildung eines intensiv nitriloxydartigen Geruches in das bekannte Furoxandicarbonamid überführen, wodurch seine Konstitution außer Zweifel gestellt wurde. Die früher als Acetyl-β-hydroxamoxalsäureimidchlorid, Benzoyl-β-hydroxamoxalsäureimidchlorid bzw. β-Hydroxamoxalphenylamidin[5]) aufgefaßten Verbindungen sind demnach als Acetylchloroximidoacetamid, $C(Cl)(:NOCOCH_3).CONH_2$, Benzoylchloroximidoacetamid, $C(Cl)(:NOCOC_6H_5).CONH_2$, bzw. Oxaminsäureanilidoxim (α-Oximido-α-phenylamidoacetamid), $C(NHC_6H_5)(:NOH).CONH_2$, zu bezeichnen. Die Auffassung des bei der Verseifung des Chloroximidoacetamids mit Wasser entstehenden Körpers als β-Oxaminhydroxamsäure, $C(OH)(:NOH).CONH_2$[6]), bleibt aber natürlich bestehen.

Schwieriger war der Nachweis, daß der aus Methazonsäure und Chlorwasserstoff entstehende, früher α-Hydroxamoxalsäureimidchlorid genannte Körper tatsächlich Chloroximidoacetaldoxim (Monochlorglyoxim) sei. Wohl waren in der Literatur

---

[1]) Pröpper, Ann. Chem. 222, 50 (1883).
[2]) Jowitschitsch, Ber. 35, 154 (1902); 39, 784 (1906).
[3]) Wieland, Ber. 40, 1675 (1907).
[4]) Jowitschitsch, Ber. 30, 2429 (1897).
[5]) Dies. Journ. [2] 81, 218 (1910).
[6]) Dies. Journ. [2] 81, 126; 220 (1910). In der ersten Mitteilung über dieses Produkt (Steinkopf u. Bohrmann, Ber. 41, 1052 [1908]) war sein Schmelzpunkt bzw. Zersetzungspunkt infolge eines Druckfehlers zu 121° statt zu 137° angegeben.

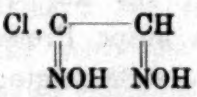
zwei Monochlorglyoxime beschrieben[1]), die aber dem Schmelzpunkt nach mit dem unseren nicht identisch waren. Und da zudem die Theorie vier raumisomere Chlorglyoxime erfordert, so war es wohl denkbar, daß das unsere ein weiteres Raumisomeres der beiden vorhandenen war.

Die Überführung des Körpers in ein Furoxanderivat scheiterte daran, daß mit Soda völlige Zersetzung eintrat. So versuchten wir denn, durch Wasserabspaltung mit Thionylchlorid zum Chloroximidoacetonitril, C(Cl)(:NOH).CN, zu kommen. Wir erhielten auch einen in prachtvollen, mehrere Zentimeter langen Nadeln krystallisierenden Körper, der aber an der Luft derartig rasch unter Bildung eines intensiv nitriloxydartigen Geruches zerfloß, daß er trotz aller Vorsichtsmaßregeln auf keine Weise zur Analyse zu bringen war. Indessen glückte es uns, durch Zufügen von Anilin zu seiner frisch bereiteten, wäßrigen Lösung ein beständiges Anilinderivat zu erhalten, dessen Analyse auf das gewünschte α-Oximido-α-phenylamidoacetonitril, $C(:NOH)(NHC_6H_5).CN$, stimmte. Außerdem konnten wir ihn durch Verseifung in Chloroximidoacetamid überführen und damit seine Konstitution als Chloroximidoacetonitril sicher stellen. Damit stand auch die Konstitution des vermeintlichen α-Hydroxamoxalsäureimidchlorids als Chloroximidoacetaldoxim, oder nach M. M. Richter α-Chlor-α,β-dioximidoäthan außer Frage. Die früher beschriebenen, als Acetyl-α-hydroxamoxalsäureimidchlorid bzw. α-Hydroxamoxalphenylamidin aufgefaßten Derivate[2]) sind danach als Acetylchloroximidoacetaldoxim, $C(Cl)(:NOCOCH_3).CH(:NOH)$, bzw. α-Phenylamido-α,β-dioximidoäthan, $C(NHC_6H_5)(:NOH).CH(:NOH)$, zu bezeichnen.

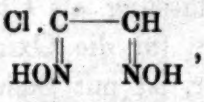
Wie schon erwähnt, sind in der Literatur zwei von den vier theoretisch möglichen Monochlorglyoximen angegeben. Das erste vom Smp. 151° wurde von Nägeli[3]) aus Chloral und Hydroxylamin erhalten; das zweite vom Smp. 161° bekam Hantzsch[4]) beim Behandeln des Nägelischen Produktes mit Chlorwasserstoff in Äther. Hantzsch sprach das Nägelische

[1]) Nägeli, Ber. 16, 499 (1883); Hantzsch, Ber. 25, 705 (1892).
[2]) Steinkopf, dies. Journ. [2] 81, 133; 224 (1910).
[3]) Nägeli, Ber. 16, 499 (1883).
[4]) Hantzsch, Ber. 25, 705 (1892).

Produkt, das gegen Alkalien beständig war, als Antichloramphiglyoxim



an; dem höher schmelzenden gab er wegen seiner Unbeständigkeit gegen Alkalien sowie wegen der leichten Abspaltbarkeit von unterchloriger Säure beim Durchleiten des elektrischen Stromes die Formel eines Chlorantiglyoxims



obwohl ihm bei beiden Produkten die Darstellung des zu erwartenden Azoxazols bzw. Nitrils nicht gelang.

Das von uns erhaltene Chlorglyoxim, das in reinstem Zustande einen Schmelzpunkt von 173°—174° zeigt, verhält sich nun ganz analog wie das von Hantzsch beschriebene Chlorantiglyoxim; es ist unbeständig gegen Alkalien und spaltet leicht unterchlorige Säure ab. Da es außerdem ein Nitril liefert, und da dieses Nitril bei der Selbstzersetzung deutlichen Nitriloxydgeruch gibt (das entsprechende Furoxandicarbonsäurenitril zu erhalten, gelang allerdings nicht), so muß unser Körper fraglos das Chlorantiglyoxim sein. Allerdings könnte der Einwurf erhoben werden, daß bei der Wasserabspaltung das Thionylchlorid eine Umlagerung bewirkt habe und die Nitrilbildung infolgedessen nicht absolut beweisend wäre; indessen ist doch wohl anzunehmen, daß ein durch Einwirkung von viel überschüssigem Chlorwasserstoff entstandener Körper in einer so stabilen Form vorliegt, daß er durch Thionylchlorid, das in seiner umlagernden Wirkung sich kaum anders wie Chlorwasserstoff verhalten dürfte, nicht mehr weiter verändert wird. Nach diesem Befund war entweder die Auffassung von Hantzsch betreffs seines Chlorglyoxims falsch, oder sein und unser Körper waren trotz der verschiedenen Schmelzpunkte identisch. Für letzteres sprach die Tatsache, daß beide Chlorglyoxime ein Monoacetat vom Smp. 163° bzw. 165° und ein Diacetat vom Smp. 90,5° lieferten. Beweisend war das allerdings noch nicht, da Acetanhydrid auf stereoisomere Oxime umlagernd wirken kann. Doch konnten wir durch mehrfaches Umkrystallisieren des von Hantzsch er-

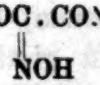
haltenen Chlorglyoxims aus Toluol mit Tierkohle seinen Schmelzpunkt von 161° bis auf 168° hinaufdrücken, ein Schmelzpunkt, den auch unser Produkt, wenn es nicht ganz besonders gereinigt war, stets zeigte; und schließlich lieferte das Produkt von Hantzsch mit Anilin, mit dem eine Umlagerung kaum anzunehmen war, ein α-Phenyl-α,β-dioximidoäthan, das den gleichen Schmelzpunkt wie das aus unserem Produkt erhaltene zeigte. Beide Körper sind also in der Tat identisch, und ihre Auffassung als Chlorantiglyoxim, die von Hantzsch, insbesondere für die Oximgruppe, nur als wahrscheinlich hingestellt war, ist mit Sicherheit bewiesen.

Die Konfiguration des Nägelischen Produktes als Antichloramphiglyoxim dürfte sich, wenigstens für die Oximgruppe, kaum sicher beweisen lassen. Denn bei der Leichtigkeit, mit der es durch Chlorwasserstoff in die Antiform übergeht, würde sicher auch aus ihm mit Thionylchlorid das gleiche Nitril wie aus der Antiform erhalten werden können, ohne daß das für die eine oder andere Konfiguration spräche. Indessen fanden wir bei ihm eine Tatsache, die vielleicht geeignet wäre, Hydroxamsäurechloride, deren Chlor und Hydroxyl in Antistellung sich befinden — und das ist doch bei dem Nägelischen Produkte bei seiner Unempfindlichkeit gegen Alkalien und seinem Unvermögen, mit Soda Geruch nach Nitriloxyd zu liefern, sicher der Fall — als solche leicht zu erkennen. Während nämlich alle übrigen von uns untersuchten Hydroxamsäurechloride mit Anilin glatt unter Ersatz des Chlors durch den Anilidrest, also unter Bildung der Gruppierung $-C(NHC_6H_5)(:NOH)$ reagierten, lieferte das Antichloramphiglyoxim mit Anilin ein chlorhaltiges Anlagerungsprodukt der Form $C(Cl)(:NOH).CH(:NOH).NH_2C_6H_5$, wahrscheinlich ein Anilinsalz, eine Tatsache, die ein weiterer Beweis für die große Haftfestigkeit des Chlors in den Antihydroxamsäurechloriden ist.

Durch diese Befunde kann man auch einen Schluß auf die beiden schon früher[1]) als stereoisomer angesprochenen Oxaminhydroxamsäuren ziehen. Die eine, als α-Verbindung bezeichnete, die von Schiff und Monsachi[2]) erhalten

[1]) Steinkopf, dies. Journ. [2] 81, 126 (1910).
[2]) Schiff u. Monsachi, Ann. Chem. 288, 314 (1895).

wurde, entsteht unter analogen Bedingungen wie das Nägelische Chlorglyoxim, nämlich aus Oxamäthan und Hydroxylamin. Nimmt man für jenes die Konfiguration eines Antichloramphiglyoxims an, so würde dieser höchst wahrscheinlich die Konfiguration

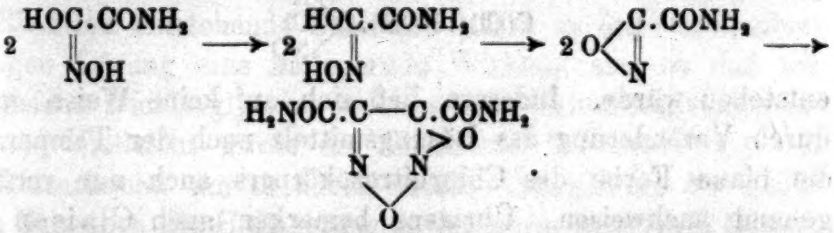


zukommen, d. h. sie wäre anzusprechen als Antioxaminhydroxamsäure. Die andere, sogen. β-Verbindung, entsteht durch Verseifung des Chloroximidoacetamids; und da dieses sowohl wegen seiner Entstehung mit Hilfe von Chlorwasserstoff, wie wegen seines leichten Übergangs in Furoxandicarbonamid und wegen seines Verhaltens gegen Anilin fraglos die Konfiguration

besitzt, so muß die daraus gewonnene Säure als Synoxaminhydroxamsäure

konfiguriert sein.

Der Übergang der Antioxaminhydroxamsäure, die Ulpiani und Ferretti[1]) auch aus Nitromalonamid mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten haben, unter dem weiteren Einfluß von Schwefelsäure in Furoxandicarbonamid (Dinitrosoperoxyd des Succinamids) vollzieht sich danach offenbar so, daß die Antisäure sich primär in die Synsäure umlagert und diese unter Wasserabspaltung das Nitriloxyd bzw. Furoxanderivat liefert:



Daß die Synoxaminhydroxamsäure tatsächlich leicht in Furoxandicarbonamid schon beim Kochen mit Wasser über-

[1]) Ulpiani u. Ferretti, Chem. Centr. 1902, I, S. 1198; Gaz. chim. ital. 32, I, 205 (1902).

geht, zeigten ja unsere früheren Versuche, bei denen neben der Synoxaminhydroxamsäure und anderen, wohl völligen Verseifungsprodukten Furoxandicarbonamid entstand.

Durch Chlorieren des Chlorantiglyoxims in verdünnter Salzsäure wurde das noch unbekannte Dichlorglyoxim (α,β-Dichlor-α,β-dioximidoäthan), $C(Cl)(:NOH).C(Cl)(:NOH)$, erhalten, das mit Anilin in glattem Austausch des Chlors gegen den Anilidrest das von Holleman[1]) und Wieland[2]) aus Dibromfuroxan gewonnene α,β-Diphenyldiamido-α,β-dioximidoäthan (Oxaldianilidoxim), $C(NHC_6H_5)(:NOH).C(NHC_6H_5)(:NOH)$, lieferte. Hierdurch, wie durch den intensiv nitriloxydartigen Geruch beim Erwärmen auf dem Spatel und beim Behandeln mit Soda dokumentierte es sich als die Antiverbindung

$$\begin{matrix} Cl.C & - & C.Cl \\ \| & & \| \\ HON & & NOH \end{matrix}.$$

Durch Erwärmen mit Benzoylchlorid konnte die entsprechende Dibenzoylverbindung $C(Cl)(:NOCOC_6H_5).C(Cl)(:NOCOC_6H_5)$ gewonnen werden.

Ein Versuch, das Dichlorglyoxim mit Hilfe von Cyankali in das von Wislicenus und Grützner[3]) aus Äthylencyanid und Amylnitrit erhaltene Dioximidoäthylencyanid überzuführen, scheiterte. Es trat unter Gasentwicklung, Gelbfärbung und Bildung eines nitriloxydartigen Geruches völlige Zersetzung ein.

Bei der Chlorierung des Chlorglyoxims hatten wir eigentlich erwartet, daß analog den Chlorierungen anderer Oxime, z. B. des Acetaldoxims[4]), zuerst die entsprechende Chlornitrosoverbindung

$$C(Cl)(:NOH).C\begin{matrix} H \\ -Cl \\ NO \end{matrix}$$

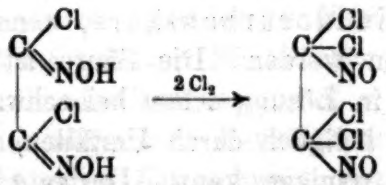
entstehen würde. Indessen ließ sich auf keine Weise, weder durch Veränderung des Lösungsmittels noch der Temperatur, die blaue Farbe des Chlornitrosokörpers auch nur vorübergehend nachweisen. Übrigens bemerken auch Claisen und

---

[1]) Holleman, Ber. 26, 1405 (1893).
[2]) Wieland, Ber. 42, 4193 (1909).
[3]) Wislicenus u. Grützner, Ber. 42, 1938 (1909).
[4]) Piloty u. Steinbock, Ber. 35, 3101 (1902).

Manasse[1]) bei der Chlorierung von Isonitrosoacetophenon und Isonitrosoaceton, die zu den entsprechenden Hydroxamsäurechloriden $C_6H_5CO.C(Cl)(:NOH)$ bzw. $CH_3CO.C(Cl)(:NOH)$ führt, nichts von einer intermediären Blaufärbung, die auf die Zwischenbildung von Chlornitrosoverbindungen schließen ließe, so daß ein prinzipieller Unterschied zwischen den stark negativ substituierten Oximen und den übrigen zu bestehen scheint, derart, daß nur bei letzteren die Chlorierung zu Hydroxamsäurechloriden über die Chlornitrosoverbindung führt, während bei den ersteren das am Kohlenstoff sitzende Wasserstoffatom direkt chloriert wird.

Auch die Weiterchlorierung des Dichlorglyoxims, die zu dem theoretisch recht interessanten α,β-Tetrachlor-α,β-dinitrosoäthan



hätte führen müssen, ließ sich leider nicht verwirklichen.

Wir versuchten auch, durch Chlorieren des Antichloramphiglyoxims das stereoisomere Dichlorglyoxim der Konfiguration

zu erhalten, das schon im Hinblick darauf, daß in der aliphatischen Reihe stereoisomere Dioxime noch recht wenige bekannt sind, dann aber auch wegen seines Verhaltens gegenüber Anilin von Interesse gewesen wäre. Doch übt die bei der Reaktion entstehende Salzsäure schon in der verdünnten, wäßrigen Lösung eine umlagernde Wirkung aus, so daß wir das gleiche Dichlorglyoxim wie aus dem Chlorantiglyoxim erhielten. Vielleicht würde ein Chlorieren bei Gegenwart von Calciumcarbonat, um so durch rasche Vernichtung der gebildeten Salzsäure die Umlagerung zu verhüten, zum Ziele führen, obwohl dabei die Gefahr besteht, daß das Calciumcarbonat ähnlich wie Soda auf das Dichlorglyoxim unter Chlorwasserstoffabspaltung einwirkt.

[1]) Claisen u. Manasse, Ann. Chem. 274, 97 (1893).

Hantzsch gibt an, allerdings ohne genaue Arbeitsmethode, daß Chlorantiglyoxim durch sehr verdünnte Alkalien sich partiell zum Antichloramphiglyoxim rückisomerisiere; uns ist diese Rückisomerisation, jedenfalls bei Anwendung eines Moleküls Alkali, nicht gelungen, und auch bei Ausdehnung dieser Methode auf das Antidichlorglyoxim konnte selbst mit zwei Molekülen Natron nur das unveränderte Ausgangsprodukt wiedergewonnen werden. — Die Versuche zur Darstellung des stereoisomeren Dichlorglyoxims sollen jedenfalls fortgesetzt werden.

Durch Behandeln von Nitroessigsäure bzw. ihren Salzen mit Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung konnte analog wie bei den übrigen Nitroverbindungen Chloroximidoessigsäure, C(Cl)(:NOH).COOH, der erste und einzig mögliche Vertreter einer α-Chloroximidocarbonsäure, wenn auch in geringer Ausbeute, erhalten werden. Die Säure ist wenig beständig und zersetzt sich in Lösung schon bei schwachem Erwärmen, so daß man sie lediglich durch Umfällen, nicht aber durch Umkrystallisieren reinigen kann. Derivate von ihr konnten infolgedessen bisher nicht dargestellt werden.

Die verhältnismäßig recht beständige Oximidoessigsäure wird also durch Einführung eines Chloratoms recht unbeständig. Das steht in Analogie zur Nitroessigsäure, die, an und für sich schon unbeständiger als Oximidoessigsäure, unter keinen Umständen, wie unveröffentlichte Versuche des einen von uns mit Herrn Dipl.-Ing. Paul Böhm[1]) zeigen, chloriert oder bromiert werden kann. Selbst bei völligem Ausschluß von Wasser und beim Arbeiten unter starker Kühlung entstehen stets statt der erwarteten Dichlor- bzw. Dibromitroessigsäure Gemische von chlorierten bzw. bromierten Nitromethanen.

Schließlich konnten durch Ersatz des Chlors durch Jod nach der von Finkelstein[2]) angegebenen Methode aus einigen Hydroxamsäurechloriden die ersten Vertreter von Hydroxamsäurejodiden hergestellt werden, nämlich Jodoximidoessigester, $C(J)(:NOH).COOC_2H_5$, Jodoximidoacetamid, $C(J)(:NOH).CONH_2$, Jodoximidoacetaldoxim, C(J)(:NOH).

[1]) P. Böhm, Diplom.-Arbeit, Karlsruhe 1910.
[2]) Finkelstein, Ber. 43, 1528 (1910).

CH(:NOH), dem man, da es aus dem Chlorantiglyoxim gewonnen wurde, die Konfiguration eines Jodantiglyoxims zuerteilen muß, und Dijodglyoxim, C(J)(:NOH).C(J)(:NOH), das ebenfalls seiner Darstellung wegen als Antiverbindung aufzufassen ist.

Während sich die Bildung aller dieser Jodide schon nach wenigen Minuten beim Kochen der entsprechenden Chloride mit Jodnatrium in Aceton durch die Abscheidung von Chlornatrium und Rotfärbung der Lösung bemerkbar machte, traten auch beim einstündigen Erhitzen des Antichloramphiglyoxims mit Jodnatrium diese Merkmale nicht auf. Die Lösung blieb klar und behielt die ursprüngliche Farbe bei. Auch in diesem Unvermögen, das Chlor gegen Jod auszutauschen, scheint ein Erkennungsmerkmal der Antichloroximidoverbindungen gegenüber den entsprechenden Synchloroximidokörpern zu liegen.

Die Umwandlung primärer Nitrokörper in Hydroxamsäurechloride durch trockenen Chlorwasserstoff scheint nach unseren Befunden eine ganz allgemeine Reaktion zu sein. Im Gegensatz zu den nicht oder nur schwach negativ substituierten Hydroxamsäurechloriden, wie Formhydroxamsäurechlorid (Formylchloridoxim), Acet- und Benzhydroxamsäurechlorid, zeigen die von uns dargestellten Hydroxamsäurechloride, mit Ausnahme der Chloroximidoessigsäure, eine recht große Beständigkeit die sie offenbar der stark negativen Natur ihrer Substituenten verdanken, wie es ebenso bei den aus Isonitrosoacetophenon und Isonitrosoaceton erhaltenen Hydroxamsäurechloriden, ($C_6H_5CO.C(Cl)(:NOH)$; $CH_3CO.C(Cl)(:NOH)$[1]) der Fall ist. Über den Mechanismus, nach dem die Bildung unserer Hydroxamsäurechloride verläuft, sowie über die Schlüsse, die daraus auf die Konstitution der Nitrokörper zu ziehen sind, werden wir in einer späteren Abhandlung berichten.

Experimentelles.

Chloroximidoessigester, $C(Cl)(:NOH).COOC_2H_5$.

In eine Suspension von 20 g gut gepulvertem Nitroessigesterammoniak in 250 ccm trockenem Äther wird unter Kühlung

[1]) Claisen u. Manasse, a. a. O.

mit einer Kältemischung trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und das Ganze zwei bis drei Wochen lang mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen sich selbst überlassen. Dann wird vom Chlorammonium abfiltriert, der Äther im Schwimmexsiccator abgedunstet und der Rückstand (12 g) mehrfach aus Benzin umkrystallisiert. Smp. = 80°.

0,1005 g gaben 0,1155 g CO_2 und 0,0389 g H_2O. — 0,0669 g gaben 5,4 ccm N (15°, 748 mm). — 0,1086 g gaben 0,1039 g AgCl.

$C_4H_6O_3NCl$.	Ber.	C 31,68	H 3,96	N 9,24	Cl 23,43
	Gef.	C 31,38	H 4,33	N 9,30	Cl 23,65

Überführung in Furoxandicarbonsäureester: Zu einer wäßrigen Lösung von 1 g Chloroximidoessigester wurden 0,7 g Soda, in Wasser gelöst, unter Kühlung mit Kältemischung gegeben. Das ausfallende Öl wurde in Äther aufgenommen, der Äther getrocknet und abgedunstet und das zurückbleibende Öl mit wäßrigem Ammoniak geschüttelt. Es hinterblieb Furoxandicarbonamid vom Smp. 224° nach einmaligem Krystallisieren aus Wasser.

Durch Behandeln des Chloroximidoessigesters mit Anilin in wäßriger Lösung entstand α-Oximido-α-phenylamidoessigester vom Smp. 108° (angegeben = 109°) nach dem Umkrystallisieren aus Benzin.

0,0631 g gaben 7,5 ccm N (15°, 744 mm).

$C_{10}H_{12}O_3N_2$. Ber. N 13,46 Gef. N 13,62

Furoxandicarbonamid aus Chloroximidacetamid.

Eine Lösung von 0,87 g Natriumcarbonat in 7 ccm Wasser wurde unter Kühlung mit Kältegemisch zu einer Lösung bzw. Suspension von 1 g Chloroximidoacetamid in 18 ccm Wasser rasch zugegeben. Nach wenigen Minuten schied sich unter Entwicklung eines nitriloxydartigen Geruches ein fester Körper aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 224° schmolz. Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure und fällt mit Wasser unverändert wieder aus.

Für die schon früher beschriebene[1]) Darstellung von Chloroximidoacetaldoxim (α-Chlor-α,β-dioximidoäthan, Chlorantiglyoxim), C(Cl)(:NOH).CH(:NOH),

[1]) Steinkopf, dies. Journ. [2] 81, 224 (1910).

empfiehlt es sich, nicht mehr als 5 g Methazonsäure in 250 ccm Äther auf einmal zu verarbeiten, unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff zu sättigen und, ohne zu erwärmen, 2 Tage lang stehen zu lassen. Der Äther wird am besten durch Durchleiten von trockener Luft entfernt, da beim Abdunsten auf dem Wasserbade oder beim Abdestillieren häufig plötzliche Zersetzungen unter Feuererscheinungen auftreten. Statt aus Toluol kann man zweckmäßig auch aus Nitromethan umkrystallisieren, doch muß längeres Kochen damit vermieden werden, da sonst die Ausbeute stark herabgedrückt wird.

Diacetylchloroximidoacetaldoxim, $C(Cl)(:NOCOCH_3).CH(:NOCOCH_3)$, dargestellt aus dem Chloroximidoacetaldoxim nach der von Hantzsch[1]) gegebenen Vorschrift, zeigte den Smp. 90,5°.

0,0516 g gaben 6,1 ccm N (17°, 760 mm).

$C_6H_7O_4N_2Cl$. Ber. N 13,56 Gef. N 13,72

Chloroximidoacetonitril, $C(Cl)(:NOH).CN$.

Eine Lösung von 2,5 g Chlorantiglyoxim und 3 ccm Thionylchlorid in 30 ccm trockenem Äther wird, verschlossen mit einem Chlorcalciumrohre, am Rückflußkühler eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt und dann 2 Tage lang sich selbst überlassen. Von wenig fester Substanz wird nicht abfiltriert, sondern der Äther sofort im Schwimmexsiccator über Schwefelsäure abgedunstet; die zurückbleibenden, äußerst hygroskopischen, braunen Nadeln werden durch mehrfaches Auskochen mit Ligroin, wobei der Zutritt von Luftfeuchtigkeit durchaus zu vermeiden ist, Filtrieren und rasches Abkühlen des Filtrats umkrystallisiert; um den Körper ganz rein zu erhalten, wird er von darüberstehendem Ligroin durch Abgießen befreit, rasch in möglichst wenig tiefsiedendem Petroläther kalt gelöst und der Petroläther über Schwefelsäure abgedunstet. Das Chloroximidoacetonitril krystallisiert dann in prachtvollen, langen, weißen Nadeln aus. Ausbeute 0,26 g.

An der Luft zerfließt die Substanz unter Entwicklung eines intensiv nitriloxydartigen Geruches; auf der Haut verursacht sie kleine Wunden. Die wäßrige Lösung, die mit

[1]) Hantzsch, Ber. 25, 705 (1892).

Eisenchlorid eine blutrote Färbung gibt, scheidet nach einiger Zeit einen weißen, bei etwa 175° schmelzenden, nicht näher untersuchten Körper aus. Beim Versetzen der wäßrigen Lösung mit Soda tritt deutlich der Geruch nach Nitriloxyd auf.

Da wegen der Zersetzlichkeit des Körpers eine Analyse nicht gemacht werden konnte, wurde er übergeführt in

α-Oximido-α-phenylamidoacetonitril, $C(:NOH)(NHC_6H_5).CN$.

Zu einer frisch bereiteten, wäßrigen Lösung des Chloroximidoacetonitrils werden unter Eiskühlung 2 Mol. Anilin unter Schütteln gegeben; nach kurzer Zeit scheidet sich ein weißer, fester Körper ab, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und aus heißem Wasser umkrystallisiert wird. Dabei darf nicht zu lange erwärmt werden, da sonst unter Phenylcarbylaminentwicklung Zersetzung eintritt. Smp. = 138°—139°.

0,0630 g gaben 14,6 ccm N (20°, 750 mm).

$C_8H_7ON_3$. Ber. N 26,09 Gef. N 26,16

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol, wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser. Die wäßrige und alkoholische Lösung geben mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

Verseifung des Chloroximidoacetonitrils. — In eine Lösung von 0,3 g Chloroximidoacetonitril in etwa 100 ccm Äther und 1 ccm Wasser wird unter Eiskühlung bis zur Sättigung trockener Chlorwasserstoff geleitet; nach zweitägigem Stehen wird mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther abgedunstet und der restierende Körper aus Wasser umkrystallisiert. Er zeigt den Smp. 157° des Chloroximidoacetamids; ein mit Anilin daraus gewonnenes Produkt schmilzt ebenso wie α-Oximido-α-phenylamidoacetamid bei 185°.

Chloroximidoessigsäure, $C(Cl)(:NOH).COOH$.

Ein Teil gepulvertes nitroessigsaures Kalium wird in 12—15 Teilen trockenem Äther suspendiert und darein unter Kühlung mit einem Kältegemisch Chlorwasserstoff bis zur Sättigung geleitet. Nach dreiwöchentlichem Stehen wird der

Äther im Vakuum abgedunstet, die zurückbleibende, schwach bräunliche Masse auf Ton gestrichen und sofort zum Trocknen in den Vakuumexsiccator gebracht. Durch mehrfaches Lösen in wenig Äther und Ausfällen mit Ligroin wird der Körper so lange gereinigt, bis der konstante Zersetzungspunkt von 129° erreicht ist.[1]) Die Ausbeute an reinem Produkt ist recht gering.

0,1000 g gaben 10 ccm N (22°, 752 mm). — 0,0570 g gaben 0,0668 g AgCl.

$C_2H_2O_2NCl$.	Ber. N 11,34	Cl 28,74
	Gef. N 11,21	Cl 28,98

Der Körper ist in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton löslich, in Ligroin, Benzol und Toluol so gut wie unlöslich. Beim Erwärmen tritt zwar Lösung, aber unter Zersetzung ein. Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung eine rote Färbung.

Antidichlorglyoxim (α,β-Dichlor-α,β-dioximidoäthan), C(Cl)(:NOH).C(Cl)(NOH).

In eine Lösung von 2 g Chlorantiglyoxim in 100 ccm verdünnter Salzsäure wird unter Eiskühlung so lange Chlor geleitet, bis unter Grünfärbung Absorption nicht mehr stattfindet. Nach etwa 20—30 Minuten beginnt die Abscheidung eines weißen, krystallinen Produktes. Zur Entfernung überschüssigen Chlors wird durch die Flüssigkeit einige Minuten lang Luft geleitet, dann filtriert und der Rückstand mit wenig Wasser gewaschen. Ausbeute 1,7 g vom Smp. = 201°. Durch Ausäthern können dem Filtrat noch etwa 0,4 g entzogen werden. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, wobei längeres Kochen vermieden werden muß, ist der Schmelzpunkt nicht verändert.

0,1668 g gaben 0,0947 g CO_2, 0,0241 g H_2O. — 0,1516 g gaben 23,6 ccm N (18°, 754 mm). — 0,1108 g gaben 0,2018 g AgCl.

$C_2H_2O_2N_2Cl_2$.	Ber. C 15,29	H 1,28	N 17,84	Cl 45,22
	Gef. C 15,48	H 1,62	N 17,84	Cl 45,03

Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, schwer in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser und nicht löslich in Benzin, Benzol und Tetrachlor-

[1]) Schon nach kurzem Liegen an der Luft erniedrigt sich der Schmelzpunkt wesentlich.

kohlenstoff. Beim Erhitzen auf dem Spatel oder beim Zusammenbringen mit Sodalösung tritt ein nitriloxydartiger Geruch auf. Eisenchlorid färbt die wäßrige Lösung schwach bräunlich.

Das gleiche Dichlorglyoxim wurde beim Chlorieren von 1 g Antichloramphiglyoxim in 70 ccm verdünnter Salzsäure und Ausäthern der salzsauren Lösung gewonnen.

0,0786 g gaben 12,2 ccm N (16°, 744 mm).

$C_2H_2O_2N_2Cl_2$. Ber. N 17,84 Gef. N 17,71

α,β-Diphenyldiamido-α,β-dioximidoäthan (Oxaldianilidoxim), $C(NHC_6H_5)(:NOH).C(NHC_6H_5)(:NOH)$.

Zu 0,5 g Dichlorglyoxim in 15 ccm Wasser werden 1,1 g Anilin unter Eiskühlung und kräftigem Schütteln gegeben. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert, auf Ton getrocknet und aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. Silberglänzende Krystalle vom Smp. 215° unter Zersetzung.

0,0523 g gaben 9,4 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_4$. Ber. N 20,74 Gef. N 20,76.

Holleman[1]) gibt für den gleichen, aus Dibromglyoximperoxyd (Dibromfuroxan) erhaltenen Körper den Smp. 215°, Wieland[2]) 218° an; wir konnten auch nach 7maligem Umkrystallisieren mit Tierkohle den Smp. nicht höher als 215° erhalten. Der Körper krystallisierte, wie Holleman angibt, in Blättchen, nicht, wie ihn Wieland erhalten hat, in breiten Nadeln. In wäßriger Lösung gibt er mit Eisenchlorid im Gegensatz zur Angabe von Wieland eine blaue, in alkoholischer Lösung eine braune Färbung. Übrigens gaben auch die anderen von uns dargestellten Anilidoxime in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid stets blaue Färbungen.

Dibenzoyldichlorglyoxim, $C(Cl)(:NOCOC_6H_5).C(Cl)(:NOCOC_6H_5)$.

Beim Erwärmen von 0,6 g Dichlorglyoxim mit 5 ccm Benzoylchlorid tritt klare Lösung ein. Man erhitzt, nachdem die Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört hat, einige Minuten lang zum Sieden, trocknet die beim Erkalten sich ausschei-

[1]) Holleman, Ber. 26, 1405 (1893).

[2]) Wieland, Ber. 42, 4193 (1909).

denden Krystalle auf Ton und krystallisiert sie aus Benzol um. Smp. = 217°.

0,0920 g gaben 6,4 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{16}H_{10}O_4N_2Cl_2$. Ber. N 7,67 Gef. N 7,83

Der Körper löst sich schwer in Alkohol und heißem Benzol, sehr schwer in kaltem Benzol und Essigester und gar nicht in Wasser und Äther.

Anilinverbindung des Antichloramphiglyoxims, $C(Cl)(:NOH).CH(:NOH).C_6H_5NH_2$.

Eine Lösung von 0,5 g Antichloramphiglyoxim in 7 ccm Wasser liefert bei kräftigem Schütteln mit 0,75 g Anilin sofort einen weißen, festen Körper (0,78 g), der beim Umkrystallisieren aus Wasser in schönen, bei 114° unter Bräunung schmelzenden Nadeln anschießt.

0,0882 g gaben 15,0 ccm N (16°, 754 mm).
0,1378 g gaben 0,0916 g AgCl.

$C_9H_{10}O_2N_3Cl$. Ber. N 19,48 Cl 16,47
Gef. N 19,68 Cl 16,50

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, löslich in Äther, schwer löslich in Benzol und kaltem Wasser und unlöslich in Benzin. Die wäßrige und alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung bzw. Fällung. Beim längeren Erhitzen der wäßrigen Lösung entsteht Anilin und Phenylcarbylamin. Das Chlor wird durch Silbernitratlösung erst beim Erhitzen herausgenommen.

Jodoximidoessigester, $C(J)(:NOH).COOC_2H_5$.

7 ccm einer 15prozent. Lösung von Natriumjodid in trockenem Aceton und 1 g Chloroximidoessigester werden eine Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird vom Kochsalz abfiltriert, das Aceton abgedunstet, der zurückbleibende Körper zur Entfernung anhaftenden Jods mehrfach mit Ligroin gewaschen und aus Benzin krystallisiert. Prachtvolle Nadeln vom Smp. 95°—96°. Ausbeute 0,25 g reines Jodid.

0,0930 g gaben 0,0902 g AgJ.

$C_4H_4O_3NJ$. Ber. J 52,26 Gef. J 52,43.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Chloroform und

Aceton, leicht in Äther, schwer in kaltem Wasser und Benzin und unlöslich in Ligroin und Petroläther.

Jodoximidoacetamid, $C(J)(:NOH).CONH_2$.

Eine Lösung von 1,22 g Natriumjodid und 1 g Chloroximidoacetamid in 8,5 ccm Aceton wird eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt und genau wie beim Jodoximidoessigester weiter behandelt. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser entstehen prachtvolle, gelbe Krystalle vom Zersetzungspunkt 154°—155°. Ausbeute etwa 0,65 g.

0,1080 g gaben 0,1179 g AgJ.

$C_2H_3O_2N_2J$. Ber. J 59,35 Gef. J 59,01

Die Löslichkeit ist die gleiche wie die des Chloroximidoacetamids.

Jodantiglyoxim (Jodoximidoacetaldoxim, α-Jod-α,β-dioximidoäthan), $C(J)(:NOH).CH(:NOH)$.

0,5 g Chlorantiglyoxim werden mit einer Lösung von 0,61 g Jodnatrium in 4,3 ccm Aceton eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt und wie oben weiter behandelt. Der braune Rückstand (0,35 g) wird aus Toluol mehrfach umkrystallisiert. Smp. = 136°.

0,0546 g gaben 0,0598 g AgJ.

$C_2H_3O_2N_2J$. Ber. J 59,35 Gef. J 59,20

Antidijodglyoxim (α,β-Dijod-α,β-dioximidoäthan), $C(J)(:NOH).C(J)(:NOH$,

entsteht analog bei $^1/_2$ stündigem Kochen einer Lösung von 1 g Dichlorglyoxim und 1,66 g Jodnatrium in 11,5 ccm Aceton. Der bräunliche Rückstand krystallisiert aus wäßrigem Alkohol in weißen Krystallen vom Zersetzungspunkt 172°.

0,1475 g gaben 0,2038 g AgJ.

$C_2H_2O_2N_2J_2$. Ber. J 74,71 Gef. J. 74,69

Das Dijodid ist leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Wasser und Benzol und unlöslich in Petroläther und Chloroform.

Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.

Über die Konstitution der Thiophenochinone und den Mechanismus der Chinonreaktionen.

Ein Schlußwort an Herrn Arthur Michael;

von

Theodor Posner.

In einem kürzlich[1]) erschienenen Heft dieser Zeitschrift hat Herr Michael auf meine Abwehr[2]) seiner Angriffe[3]) nochmals geantwortet, und zwar in einem Tone, auf den einzugehen ich im Interesse der Leser dieser Zeitschrift verzichte.

Ich könnte diese letzte Veröffentlichung des Hrn. Michael unbeantwortet lassen, wenn ich nicht fürchtete, daß diejenigen Leser der Michaelschen Erwiderung, denen das betreffende Arbeitsgebiet ferner liegt, mein Schweigen in anderem Sinne deuten könnten. Ich will daher kurz die wesentlichsten unrichtigen Angaben des Herrn Michael richtig stellen. Damit ist diese unerfreuliche Polemik aber für mich endgültig erledigt, und ich werde auf weitere Auslassungen des Herrn Michael in dieser Angelegenheit nicht mehr antworten.

Da der direkt gegen mich gerichteten Erwiderung[1]) eine Arbeit von Michael und Cobb[4]) vorangeht, die sich mit dem gleichen Gegenstand beschäftigt und ebenso wie jene voll von unberechtigten Angriffen auf mich ist, werde ich beide Veröffentlichungen im Zusammenhang beleuchten. Die genannte Arbeit weist übrigens gegen die früheren „Arbeiten" des Herrn Michael auf diesem Gebiet insofern einen großen Fortschritt auf, als sie einen „experimentellen Teil" enthält.

Zunächst wirft mir Michael[5]) vor, ich habe „*die Angabe aus der Abhandlung von Sarauw teils unrichtig zitiert, teils missverstanden*", indem ich behauptet habe, in der genannten Ab-

[1]) Dies. Journ. [2] 82, 306. [2]) Das. 80, 270.
[3]) Das 79, 418. [4]) Das. 82, 297. [5]) Das. S. 299.

handlung sei die direkte Bildung von Bromchinon bei der Einwirkung von Brom auf Chinon beobachtet worden. Hier zitiert Herr Michael zunächst meine Arbeit falsch, denn von einer direkten Bildung von Bromchinon aus Brom und Chinon ist in meiner Besprechung[1]) der Sarauwschen Abhandlung nirgends die Rede. Die zugrunde liegenden Beobachtungen sind aber folgende: Sarauw[2]) hat gefunden, daß bei der Einwirkung von Brom auf Chinon als Zwischenprodukt ein Körper auftritt, den er als „isomeres Dibromhydrochinon" bezeichnet, den Nef[3]) später als Chinondibromid gedeutet hat und der sich allmählich in 2,5-Dibromhydrochinon umlagert. Neben diesem Körper erhält Sarauw Bromchinon. Wenn Michael behauptet, daß nach den Beobachtungen von Sarauw das Bromchinon durch „*langsamen Zerfall beim Stehen mit verdünnter Essigsäure aus dem „isomeren Dibromhydrochinon" entstehe*", so ist das dem Sinne nach wiederum „*falsch zitiert*". Sarauw[4]) schreibt in seiner Abhandlung wörtlich: „Nachdem die Chinon-Eisessiglösung mit der berechneten Brommenge versetzt worden war und aus der Farbe der Lösung entnommen werden konnte, daß alles Brom in Reaktion getreten war, was bei gutem Umschütteln in wenig Minuten geschieht, ließ ich zu einem Teil derselben langsam Wasser fließen; hierbei schied sich ein weißlich gelber krystallinischer Körper aus, — — u. s. f. Das Filtrat von dem durch Wasser bewirkten Niederschlag lieferte beim Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff Monobromchinon." Das Bromchinon entsteht also bei der Einwirkung von Brom auf Chinon nicht nur, wie Michael zitiert, durch *langsamen* Zerfall des „isomeren Dibromhydrochinons", sondern neben diesem und offenbar gleichzeitig mit diesem. Ob es sich um eine direkte oder indirekte Bildung handelt, ist von Sarauw nicht entschieden worden. Der betreffende Satz meiner Arbeit[5]), den Michael als falsches Zitat brandmarkt, lautet wörtlich: „— —, obwohl Sarauw selbst an anderer Stelle angibt, daß aus Chinon und Brom neben Dibromhydrochinon Bromchinon entsteht". Ich kann es hiernach wohl den Herren Fachgenossen überlassen, selbst zu urteilen, wer unrichtig zitiert hat.

[1]) Ann. Chem. **336**, 108—111. [2]) Das. **209**, 109.
[3]) Dies. Journ. [2] **42**, 182. [4]) Ann. Chem. **209**, 110.
[5]) Ann. Chem. **336**, 109.

Was nun die Bildung von Dibromhydrochinon anbelangt, so habe ich ebenfalls nie von seiner direkten Bildung aus Chinon gesprochen. Vielmehr schreibe ich wörtlich:[1]) „Die Einwirkungsprodukte könnten Dihalogenhydrochinon oder Substitutionsprodukte des Chinons sein.“ Hierin bin ich lediglich den Ausführungen Sarauws[2]) gefolgt, der wörtlich schreibt: „— —, während das frei gewordene Brom mit noch unangegriffenem Chinon Monobromchinon und Bromwasserstoff liefert; das Monobromchinon geht durch die überschüssige konzentrierte Bromwasserstoffsäure sofort in Dibromhydrochinon über.“ Hiernach war die Annahme wohl berechtigt, daß „Dibromhydrochinon von Beginn der Reaktion an schrittweise neben dem Chinhydron entstehen müßte[3])“, in der Michael einen „*für meine theoretischen Darlegungen bedeutungsvollen Denkfehler*“ erblickt. Wenn ich also bei der quantitativen Überlegung der Gesamtreaktion geschrieben habe:

1 Chinon + 2 At. Halogen = 1 Dihalogenhydrochinon,

so ist das eine Abkürzung für folgende Reihe:

1 Chinon + 2 At. Halogen = 1 Chinondihalogenid,
1 Chinondihalogenid = 1 Monohalogenchinon + 1 Halogenwasserstoff,
1 Monohalogenchinon + 1 Halogenwasserstoff = 1 Dihalogenhydrochinon.

Diese Abkürzung hätte ich natürlich unterlassen, wenn ich gewußt hätte, daß dadurch das Verständnis meiner Arbeit Herrn Michael so erschwert werden würde.

Weiterhin schreibt Michael: „*Überdies hat die Erklärung bei der Anwendung von Chlor- anstatt Bromwasserstoff keine Gültigkeit, da in diesem Falle kein Dichlor-, sondern lediglich Monochlorhydrochinon entsteht, trotzdem sich Chinhydron sofort bildet. Man müßte hier mit Thiele annehmen, daſs Chlorwasserstoff und Chinon in äquimolekularem Verhältnis sich vereinigen, aber aus einem solchen Additionsprodukte könnte durch Umlagerung Monochlorhydrochinon, nicht aber Chinhydron entstehen.*“ Auch dieser Satz birgt ein verkapptes falsches Zitat, denn ich habe niemals, wie man hieraus folgern muß, angenommen, daß aus dem primären Chlorwasserstoffadditionsprodukt des Chinons

[1]) Ann. Chem. 336, 109. [2]) Das. 209, 103. [3]) Das. 336, 109.

durch Umlagerung Chinhydron entsteht. In meinen Arbeiten befindet sich meines Wissens kein einziger Satz, der in diesem Sinne ausgelegt werden kann. Vielmehr habe ich klar und deutlich geschrieben, daß, wenn sich die Beobachtung der Chinhydronbildung bestätigen sollte, offenbar die primäre additionelle Verbindung durch überschüssiges Chinon sofort oxydiert[1]) und hierbei als Reduktionspropukt des Chinons Chinhydron gebildet wird. Aber auch sonst ist der Sinn des Michaelschen Satzes falsch. Wenn sich Chlorwasserstoff und Chinon in äquimolekularem Verhältnisse vereinigen, würde dies Additionsprodukt natürlich ebenfalls durch Chinon oxydiert werden und so aus letzterem Chinhydron erzeugen.

Auf der folgenden Seite schreibt Michael: „*Wäre die Posnersche Angabe richtig, daſs Levy und Schultz und Sarauw gefunden haben, daſs die Bildung von Dihalogenhydrochinon bei Ausschluſs von Wasser vermieden werden kann, so würde die oben von Posner über die Entstehung von Chinhydron gegebene Erklärung gegenstandslos sein, da nach Sarauw und Clark letzterer Körper auch unter diesen Bedingungen gebildet wird. Indessen handelt es sich auch hier wieder um unrichtige Angaben aus der Literatur.*“ Dies ist zunächst insofern falsch, als durch die Vermeidbarkeit der Dihalogenhydrochinonbildung die über die Entstehung von Chinhydron gegebene Erklärung gar nicht berührt wird. Das Chinhydron entsteht meiner Erklärung nach immer durch Einwirkung der primären Additionsverbindungen auf Chinon und hierfür ist es gleichgültig, ob das Additionsprodukt ein oder zwei Moleküle Halogenwasserstoff enthält. Im übrigen ist es auch hier wieder Michael, der „*unrichtige Angaben aus der Literatur*“ macht, indem er meine Äußerungen dem Sinne nach falsch wiedergibt. Ich habe nämlich folgendes geschrieben:[2]) „Nun zeigt aber Sarauw und übereinstimmend damit Levy und Schultz, daß sowohl Bromwasserstoff als auch Chlorwasserstoff bei Ausschluß von Wasser das Chinon nahezu quantitativ in Monohalogenhydrochinon umwandeln und daß die Bildung von Dihalogenhydrochinon vollkommen ausgeschlossen werden kann.“ Für jeden Leser dieser Zeilen, der auch die zitierten Arbeiten kennt (was von Herrn Michael

[1]) Ann. Chem. 336, 110. [2]) Daselbst.

doch wohl angenommen werden kann), ist es ohne weiteres klar, daß hier die Angaben der genannten Autoren zusammengefaßt werden in dem Sinne, daß keine wesentlichen Mengen von Dihalogenhydrochinon entstehen, das heißt, daß dessen Bildung praktisch vollkommen ausgeschlossen werden kann. Dem entspricht die Angabe von Sarauw[1]), daß „in ganz überwiegender Menge Monobromhydrochinon entsteht", und die Angabe von Levy und Schultz[2]), daß 50 g Chinon 62 g reines Monochlorhydrochinon, statt wie berechnet 67 g liefern und[3]), daß nach ihren Ergebnissen „die Bildung von Dichlorhydrochinon aus in Chloroform gelöstem Chinon mit Salzsäuregas ausgeschlossen ist." Eine „*unrichtige Angabe aus der Literatur*" ist es auch, wenn Michael schreibt, daß nach Levy und Schultz aus Chinon und Chlorwasserstoff kein Dichlorhydrochinon entsteht „*selbst nicht bei Gegenwart von Wasser*". Die genannten Chemiker schreiben nämlich bei der Anführung dieser Versuche[4]) ausdrücklich: „Außerdem entstehen höher gechlorte Hydrochinone". Daß meine Angaben der älteren Literaturstellen in der Tat nur in dem oben angeführten Sinne gemeint sein können und daß diese Angabe im Gegensatz zu der Michaelschen die sinngemäß richtige ist, geht schon aus folgendem hervor. Selbst bei Abwesenheit von Wasser entstehen geringe Mengen von Dichlorhydrochinon bei der besprochenen Reaktion, denn Levy und Schultz[5]) geben selbst an, daß ihr in der geschilderten Weise gewonnenes Monochlorhydrochinon bei der Oxydation neben Chlorchinon auch immer etwas Dichlorchinon liefert.

Zur Erklärung seiner Auffassung sagt dann Michael:[6]) „*Es entspricht also der Theorie, wenn Chlorhydrochinon aus Salzsäure und Chinon in theoretischer Ausbeute entsteht. Wenn sich mit Bromwasserstoff neben Mono- auch etwas Dibromhydrochinon bildet, so rührt dies daher, daſs das intermediär auftretende Bromchinon viel leichter durch Bromwasserstoff in Dibromhydrochinon als Chlorchinon durch Chlorwasserstoff in Dichlorhydrochinon übergeführt wird.*" Woher Michael die Begründung für letztere bestimmte Behauptung geschöpft hat, weiß ich nicht. An den

[1]) Ann. Chem. 209, 102. [2]) Das. 210, 138.
[3]) A. a. O. S. 140. [4]) A. a. O. S. 137.
[5]) Ann. Chem. 210, 145. [6]) Dies. Journ. [2] 82, 301.

von ihm zitierten Literaturstellen habe ich keine Angabe finden können, die diese Deutung erlaubt, wenn man nicht unerlaubter Weise die Einwirkung wäßriger Halogenwasserstoffsäuren heranziehen will. Vielmehr schreiben Levy und Schultz[1]): „Auch in diesem Falle konnte durch trocknes Salzsäuregas das in wasserfreiem Chloroform gelöste Monochlorchinon in α-Dichlorhydrochinon verwandelt werden." Immerhin ist es möglich, wenn auch nicht bewiesen, daß die von Michael herangezogene Erklärung zutrifft, nur hat das, wie später gezeigt werden wird, mit der theoretischen Deutung der Reaktion nichts zu tun.

Ich glaube im vorhergehenden zur Genüge dargetan zu haben, daß der von Michael gegen mich erhobene Vorwurf eines „*für meine theoretischen Darlegungen bedeutungsvollen chemischen Denkfehlers*", ebenso wie der, „*unrichtiger Angaben aus der Literatur*" absolut unberechtigt ist.

Obwohl die theoretischen Deduktionen Michaels unbewiesen und meiner Ansicht nach falsch sind, will ich Herrn Michael zugeben, daß auch das Nichtauftreten von Halogen nicht bewiesen ist. Dieser Umstand birgt aber, wie gleich noch ausführlicher gezeigt werden wird, ebensowenig wie das gesamte Tatsachenmaterial, auch nur das geringste Argument gegen die Anwendung der Partialvalenzhypothese, ist also für den Kernpunkt der Michaelschen Ausführungen bedeutungslos. Vorher muß ich aber noch mit einigen Worten auf den „Experimentellen Teil" der Arbeit von Michael und Cobb eingehen.

In ihrem „Experimentellen Teil" zeigen nun Michael und Cobb[2]) zunächst, daß beim Einleiten von wenig Chlorwasserstoff in eine Lösung von Chinon in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff zunächst Chinhydron ausfällt. Für diesen Niederschlag, der nach Michael und Cobb „*Spuren von Chlor*" enthält, sind zwar keine analytischen oder andere Daten angegeben, sondern nur die Behauptung, daß er „*abgesehen von Anwesenheit der Spuren Chlor in jeder Beziehung die Eigenschaften des Chinhydrons*" zeige; trotzdem will ich die Richtigkeit dieses Ergebnisses nicht in Zweifel ziehen, zumal der ganze Versuch nur eine einfache Wiederholung des von Sarauw[3]) beschriebenen

---

[1]) Ann. Chem. 210, 148.
[2]) Dies. Journ. [2] 82, 304.
[3]) Ann. Chem. 209, 104.

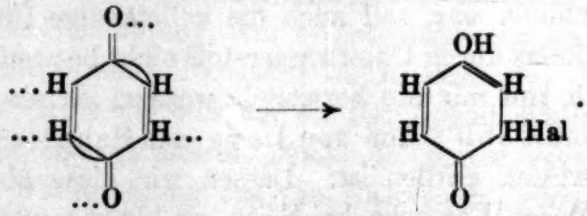
darstellt. Ich habe nämlich in meinen beiden Abhandlungen die Möglichkeit der Chinhydronbildung durchaus nicht in Abrede gestellt, sondern nur[1]) von der Möglichkeit und Wahrscheinlichkeit einer Verwechslung mit einem chlorhaltigen Additionsprodukt gesprochen. Obwohl die kurze und unzureichende Angabe von Michael und Cobb diese Möglichkeit durchaus nicht aus der Welt schafft, soll im folgenden die Chinhydronbildung als bewiesen zugegeben werden. Bei dem zweiten Versuch erhielten Michael und Cobb beim Einleiten von $^1/_3$ Mol. Chlorwasserstoff einen Niederschlag, der hauptsächlich aus Chinhydron bestand, aber 3,6 % Chlor aufwies, also wohl Chlorchinhydron oder Chlorhydrochinon enthielt, während aus der Mutterlauge neben Chinon etwas Chlorchinon erhalten wurde. Dann folgen noch zwei kleine Versuche, welche zeigen sollen, daß Chinon mit der äquimolekularen Menge Chlorwasserstoff völlig in Chlorhydrochinon übergeführt wird. Dieser Beweis wird in der Tat nicht geführt, denn trotz des Verbrauchs der äquimolekularen Chlorwasserstoffmenge erhalten die Verfasser aus 0,5 g Chinon 0,46 g eines Niederschlags, der noch 7 % Chinon enthält (also 0,43 g Chlorhydrochinon, von dem übrigens keine Analyse angegeben wird, und 0,03 g Chinon), und aus der Mutterlauge noch 0,1 g Chlorhydrochinon und 0,2 g Chinon, im ganzen also 0,23 g Chinon (d. h. 46 % der angewandten Menge) und 0,56 g des angeblichen Chlorhydrochinons, während die in Wirklichkeit der Reaktion anheimgefallenen 0,27 g Chinon an Chlorhydrochinon höchstens hätten 0,36 g ergeben können. Trotzdem also dieser Versuch angesichts des Fehlens analytischer Daten weder beweist, daß Chinon durch die äquimolekulare Menge Chlorwassersteff völlig in Chlorhydrochinon übergeführt wird, noch, daß der entstandene Körper überhaupt Chlorhydrochinon war, soll auch die vollständige Überführbarkeit des Chinons durch Chlorwasserstoff nicht bezweifelt werden und ist auch von mir nie bezweifelt worden, da sie längst vor Michael und Cobb schon von Levy und Schultz[2]) sehr viel sicherer bewiesen worden ist. Lassen wir diese überflüssigen und mißlungenen Versuche bei Seite, so bleibt (außer dem hier ganz unwesentlichen Nachweis, daß Chinondichlorid bei 50°

[1]) Ann. Chem. 336, 111. [2]) Das. 210, 138.

nicht mit Chinon reagiert) von dem ganzen experimentellen Teil der Michael- und Cobbschen Arbeit die zwar nicht strikte bewiesene, aber von mir im folgenden als richtig unterstellte Bestätigung der schon von Saurow gemachten Beobachtung übrig, daß eine Chloroformlösung von Chinon beim Einleiten von wenig Chlorwasserstoff zunächst einen Niederschlag von Chinhydron gibt und, „während Chinon noch im starken Überschuß vorhanden war", etwas Chlorchinon bildet.

Aus diesem Material folgern Michael und Cobb[1]) wörtlich: „*Die Bildung von Chinhydron und Chlorchinon bei der Einwirkung von Salzsäure auf Chinon steht in Widerspruch mit der Annahme Thieles, dafs sich bei dieser Reaktion zunächst ein, durch Addition der Säure an eine der konjugierten Bindungen des Chinons entstandenes Produkt bildet. Viele der Erklärungen Thieles setzen eine analoge Addition des Reagens voraus; im vorliegenden Falle liegt aber der experimentelle Beweis vor, dafs hier eine solche Annahme unhaltbar ist*".

In Wirklichkeit ist gerade das Gegenteil der Fall. Will man mit Michael als bewiesen annehmen, daß die aus Halogenwasserstoff und Chinon entstehende Fällung Chinhydron und nicht das primäre Additionsprodukt ist, so folgt daraus für die Anwendung der Thieleschen Theorie, daß das hypothetische Additionsprodukt sich nicht auscheidet, sondern in Lösung bleibt. Der ganze Vorgang verläuft dann offenbar folgendermaßen: Es addiert sich, wie auch Thiele annimmt, Halogenwasserstoff an Chinon. „Hier findet unter geeigneten Bedingungen zunächst nur Addition von einem Molekül Halogenwasserstoff statt, und zwar an eines der beiden konjugierten Systeme", wie ich[2]) in meiner ersten Arbeit ausgeführt habe:



Wendet man zunächst wenig Chlorwasserstoff an, so wird

[1]) Dies. Journ. [2] 82, 303—304.
[2]) Ann. Chem. 336, 108.

dies Additionsprodukt von dem noch in großer Menge vorhandenen Chinon sofort zu Chlorchinon oxydiert. Hierbei geht natürlich ein Teil des Chinons in Chinhydron über, das sich ausscheidet. Bei weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff wird schließlich alles Chinon in Chlorhydrochinon übergeführt und dies Ergebnis läßt sich dann folgendermaßen darstellen:

1 Chinon + 1 Halogenwasserstoff = 1 Additionsverbindung,
1 Additionsverbindung + 2 Chinon = 1 Halogenchinon + 1 Chinhydron.

Also zusammen:

3 Chinon + 1 Halogenwasserstoff = 1 Chinhydron + 1 Halogenchinon,

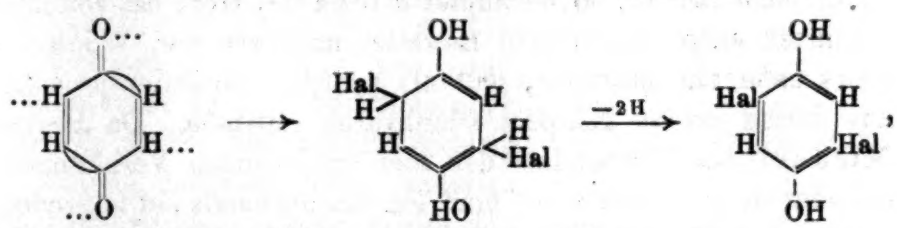
und weiter

1 Chinhydron + 1 Halogenwasserstoff = 1 Halogenhydrochinon + 1 Hydrochinon.
1 Halogenchinon + 1 Hydrochinon = 1 Halogenchinhydron.
1 Halogenchinhydron + 1 Halogenwasserstoff = 2 Halogenhydrochinon.

Also zusammen:

3 Chinon + 3 Halogenwasserstoff = 3 Halogenhydrochinon.

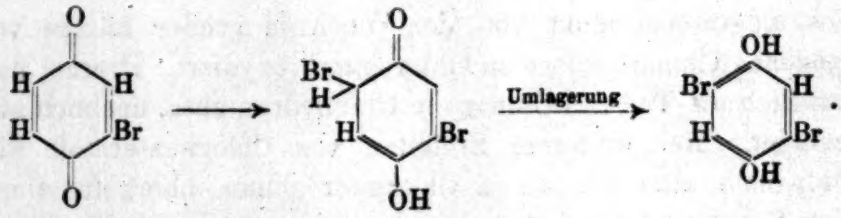
Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff geht die Reaktion, wenn man Wasser ausschließt, im wesentlichen ebenso vor sich, entsprechend dem Befund Sarauws[1]), während zu einem kleineren Teil eine Additionsverbindung von 2 Mol. Halogenwasserstoff an 1 Mol. Chinon entsteht, die von überschüssigem Chinon zu Dihalogenhydrochinon oxydiert wird:



oder aber intermediär auftretendes Bromchinon addiert Bromwasserstoff zu Dibromhydrochinon:

---

[1]) Ann. Cem. 209, 102.



Das Ausbleiben dieser Nebenreaktion bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Chinon wäre dann so zu erklären, daß Chlorchinon schwieriger Chlorwasserstoff addiert, als Bromchinon Bromwasserstoff, was, wie oben ausgeführt, zwar nicht bewiesen, aber immerhin möglich ist.

Wie diese doch wirklich einfache Überlegung zeigt, steht das Tatsachenmaterial durchaus in Einklang mit der von Thiele und mir vertretenen Partialvalenzhypothese und die Michaelsche Behauptung, das Gegenteil experimentell bewiesen zu haben, repräsentiert, um mit seinen eigenen Worten zu sprechen, *„einen für seine theoretischen Darlegungen bedeutungsvollen chemischen Denkfehler"*.

Auf Einwände, wie die mir zugeschobene falsche Interpretation der Azobenzolbildung[1]) einzugehen, verlohnt nicht der Mühe. Ebenso unbegründet wie diese Einwände ist der bequeme Einwurf Michaels, seine Ansichten seien mir nicht klar geworden. Klar geworden sind mir diese Spekulationen schon, aber ich halte sie für falsch. Allerdings gebe ich jede Hoffnung auf, Herrn Michael davon zu überzeugen.

Ich will daher hier nur kurz auf das eingehen, was Michael gegen die experimentellen Ergebnisse meiner Arbeit einzuwenden hat. Was die Reaktion zwischen Chinon und Thiophenol betrifft, so behauptet Michael[2]) trotz des von mir geführten entgegengesetzten Beweises nach wie vor, Wichelhaus habe nachgewiesen, daß als primäres Reaktionsprodukt aus diesen beiden Körpern Chinhydron entstehe. Da Herrn Michael das Verständnis der hier vorliegenden Verhältnisse offenbar sehr schwer wird, muß ich ihn nochmals auf folgendes hinweisen. Zunächst einmal ist es mehr als fraglich, ob Wichelhaus seine offenbar gar nicht genauer verfolgten und wohl nur ganz gelegentlich gemachten Beobachtungen über die Einwirkung von Thiophenol auf Chinon mit oder ohne

[1]) Dies. Journ. [2] 82, 308. [2]) Das. S. 310.

Lösungsmittel gemacht hat. Wichelhaus[1]) teilt nämlich zunächst mit, daß Phenochinon gebildet wird, „wenn man Chinon mit einer Lösung von Phenol zusammenbringt.“ Seine gesamten Mitteilungen über die in Frage stehende Reaktion beschränken sich dann später[2]) auf folgenden einen Satz. „Thiophenol, das sich bekanntlich bei der Oxydation anders verhält, wie Phenol, wirkt wie dieses reduzierend auf Chinon. Die gelben Nadeln des letzteren werden zuerst grün, indem Chinhydron entsteht, und verwandeln sich nach einigem Stehen mit Thiophenol in weißes Hydrochinon; ein eigentümliches, dem Phenochinon entsprechendes Produkt scheint sich dabei nicht zu bilden“. Hieraus muß man zunächst in Analogie mit dem vorangehenden schließen, daß Wichelhaus das Chinon, wie mit einer Lösung von Phenol, so auch mit einer Lösung von Thiophenol zusammengebracht hat. Daß das der Fall ist, wird noch wahrscheinlicher dadurch, daß Wichelhaus von der beim Zusammengeben von Chinon und Thiophenol ohne Lösungsmittel auftretenden ziemlich starken Erwärmung nichts erwähnt. Vielleicht überzeugt sich Herr Michael gelegentlich einmal in einem „experimentellen Teil“ davon, daß eine solche Erwärmung wirklich auftritt. Außerdem geht aus den kurzen Worten von Wichelhaus nicht hervor, daß er die Chinhydronbildung bewiesen hat; vielmehr scheint mir ganz zweifellos, daß er die beobachtete Dunkelfärbung der gelben Chinonkrystalle ganz erklärlicherweise als Chinhydronbildung gedeutet hat, ohne dieser Reaktion weiter nachzugehen. Außerdem ist es aber gar nicht fraglich, ob aus Chinon und Thiophenol unter bestimmten Umständen auch Chinhydron entsteht, denn bei der weiteren oxydierenden Einwirkung von Chinon auf Thiophenochinon muß natürlich in einer bestimmten Phase Chinhydron auftreten. Wie ich vorher bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Chinon dargelegt habe, widerspricht auch das Auftreten von Chinhydron in keiner Weise der Anwendung der Partialvalenzhypothese. In Wirklichkeit handelt es sich doch nur darum, welches Produkt *primär*, d. h. mit Chinon und Thiophenol bei möglichst einfach verlaufender Reaktion als erstes

[1]) Ber. 5, 249. [2]) Ber. 5, 850.

Produkt entsteht. Wenn Michael[1]) von der „*Behauptung Posners, daſs er die von Wichelhaus beobachtete Chinhydronbildung als irrtümlich bewiesen habe*“, spricht, so ist dies wiederum ein falsches Zitat. Ich habe an der zitierten Stelle[2]) ausdrücklich hervorgehoben, daß ich die Bildung von Chinhydron als primäres Reaktionsprodukt als irrtümlich bewiesen habe. Warum Herr Michael das gerade an dieser Stelle so besonders wichtige Wort „primäres“ ausläßt, verstehe ich nicht. Wenn nun die Reaktion zwischen zwei Körpern ohne Lösungsmittel unter ziemlich starker Erwärmung verläuft, so liegt doch offenbar die Gefahr einer Komplikation vor. Wenn man nun diese Erwärmung durch Anwendung eines völlig indifferenten Verdünnungsmittels wie Ligroin vermeidet und in diesem Falle ein einfaches Additionsprodukt beider Komponenten erhält, so ist man meiner Ansicht nach berechtigt, dieses Additionsprodukt als primäres Reaktionsprodukt zu bezeichnen.

Ähnlich liegt die Sache bei der Beurteilung der Oxydationsprodukte des Thiophenochinons. Da ich hierüber schon in meiner ersten Erwiderung[3]) bereits alles wesentliche gesagt habe, will ich die weitschweifigen Auseinandersetzungen hier nicht noch einmal wiederholen, zumal ich eine Verständigung mit Herrn Michael doch für ausgeschlossen halte. Es genügt daher hier ein kurzer Hinweis auf den Ausgangspunkt meiner Beweisführung: Wenn ein, allem Anschein nach einheitlicher Körper bei der Oxydation in einem indifferenten Medium am Licht zwei isomere Oxydationsprodukte, im Dunkeln dagegen nur ein Oxydationsprodukt liefert, so schließe ich daraus, daß der im Dunkeln verlaufende Vorgang der einfachere ist, aus dem man am ersten Folgerungen über Konstitution ziehen darf. Herr Michael[4]) kommt dagegen zu dem Schluß, „*daſs in betreff der Bildung des bei 257° schmelzenden Dithiophenylchinons der Vorgang im Licht der gleiche wie im Dunkeln ist, und daſs aus einem unbekannten Grunde die Bildung des Isomeren im Dunkeln nicht zustande kommt*“. „*Ein Kommentar hierzu ist wohl überflüssig*“.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 82, 311. [2]) Das. 80, 278.
[3]) Dies. Journ. [2] 80, 278. [4]) Das. 82, 317.

Der Versuch Michaels, meine Oxydationsergebnisse beim Thiophenochinon so aufzufassen, als sei lediglich ein Gemisch von Chinon und Thiophenol oxydiert worden, ist in keiner Weise bewiesen und steht jedenfalls auf schwächeren Füßen, als meine Annahme, daß das Thiophenochinon das Derivat eines tetrahydrierten Chinons ist, wofür nach wie vor in erster Linie der Herrn Michael so unbequeme Versuch in Ligroinlösung und im Dunkeln spricht.

Greifswald, im Januar 1911.

Mitteilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie von E. Beckmann, Leipzig.

Über das Humulen des Hopfenblütenöls;

von

Ernst Deussen.

Humulen wurde von Chapmann im Hopfenblütenöl und von Fichter und Katz im Pappelknospenöl nachgewiesen; der Siedepunkt des durch fraktionierte Destillation gewonnenen Kohlenwasserstoffs wurde zu 263°—266° und zu 263°—269° gefunden. Die weiteren physikalischen Konstanten sind nach Chapmann: $\alpha = -0{,}5°$, $d_{15°} = 0{,}9001$ und $n_D = 1{,}5021$; nach Fichter und Katz: $\alpha = +5°\,24'$ und $d^{15°}/_{4°} = 0{,}8926$. Dichte und Brechungsindex lassen auf ein bicyclisches System im Molekül schließen. Schimmel & Cie., Kremers und Schreiner u. a. nehmen an, daß sich Humulen trotz mancher Ähnlichkeit mit „Caryophyllen“ von diesem scharf unterscheidet.

Zur besseren Übersicht ist in folgender Tabelle das physikalische und chemische Verhalten der beiden Kohlenwasserstoffe zusammengestellt. Die Daten für „Caryophyllen“ sind in zwei besonderen Kolumnen wiedergegeben; in der einen ist die Literatur bis ungefähr 1907 berücksichtigt, in der anderen die von 1907 an, als die Untersuchungen über

Sesquiterpene von mir in Gemeinschaft mit A. Lewinsohn begannen.[1])

	I. Humulen	II. „Caryophyllen" a) nach der älteren Literatur	II. „Caryophyllen" b) nach Deussen α-Caryophyllen	II. „Caryophyllen" b) nach Deussen β-Caryophyllen
	Sdp. 263°—266° 760 mm	258°—260°	—	—
	d $0{,}9001_{15°}$	$0{,}9085_{15°}$	—	—
	α — 0,5° + 5° 24′	gewöhnlich schwach linksdrehend	inaktiv	linksdrehend (ca. — 8°)
	n_D 1,5021	1,5009	—	—
Derivate: Smp.	Nitrosochlorid 164°—165° 164°—170°	161°—163° 158°—163°	177°	159°
Derivate: Smp.	Nitrolbenzylamin 136° 132°—133°	167° (sog. α-Verb.) 128° (sog. β-Verb.)	126°—128°	172°—173° ($[\alpha]_D$ = +221,45°)
Derivate: Smp.	Nitrolbenzylamin, Chlorhydrat 187°—189°	—	195°	—
Derivate: Smp.	Blaues Nitrosit 120°—121° 127°	118° ($[\alpha]_D$ = + 103°)	—	115° ($[\alpha]_D$ = +162,49°)
Derivate: Smp.	Nitrosat 162°—163°	148°—149° 159° (n. Schimmel)	162°	—

Zu den folgenden Untersuchungen wurden 200 g Hopfenblütenöl von Heine & Cie. verwendet: $d_{13°} = 0{,}883$ und $\alpha = + 0° 20'$. Bei der fraktionierten Destillation im Vakuum wurden folgende Anteile erhalten:

Fr.	Sdp. 8,5 mm	α	Menge (angenähert)
1.	47,5°—53°	± 0	45 g
2	55° —100°	— 25′	10 g
3.	100° —113°		
4.	115° —123°	— 25′	90 g
5.	123° —140°	+ 6° 26′	20 g
	Braunschwarzer Kolbenrückstand		35 g

Das Humulen ist in der 4. und 5. Fraktion zu suchen und macht, wie ja bekannt ist, die Hauptmenge des Hopfenöls

[1]) Ann. Chem. **356**, 1 (1907); **359**, 245 (1908); Ber. **42**, 376 (1909); Ann. Chem. **369**, 41 (1909); **374**, 105 (1910); Chem.-Zeitg. Nr. **98**, 873 u. Nr. **104**, 921 (1910).

aus. 4. und 5. Fraktion wurden zusammen nochmals destilliert (Thermometer ganz im Dampf).

Fr.	Sdp. 8 mm	α
1.	80° —112°	—
2.	114° —116,5°	— 48′
3.	116,5°—122°	+ 2° 47′.

Die physikalischen Konstanten der 2. und 3. Fraktion waren folgende:

	α_{19^0}	n_{19^0}	Mol.-Refr.:	gef.	ber. f. $\models^2$
2. Fr.	0,8955	1,4975		66,71	66,15
3. Fr.	0,8976	1,4960		66,39	—

Wie schon von anderer Seite nachgewiesen wurde, gehört das Humulen nach der Molekularrefraktion zu den bicyclischen Sesquiterpenen. Von den beiden Fraktionen (2 und 3) war die 3. Fraktion die reinere.

Der Siedepunkt des Humulens liegt, soweit es sich um den Kohlenwasserstoff handelt, der das Nitrosat und Nitrosochlorid liefert, unter 10 mm Druck bei 118°—119° (Thermometer ganz im Dampf) und steht in guter Übereinstimmung mit dem Siedepunkte des „Caryophyllens".

Um die Frage, ob Humulen identisch ist mit „Caryophyllen", experimentell zu prüfen, wurden aus den Fraktionen 2 und 3 (Sdp. 8 mm 114°—116,5° und 116,5°—122°) Nitrosat, Nitrosochlorid und Nitrosit nach der bewährten Vorschrift dargestellt, die Kremers und Schreiner für die entsprechenden Caryophyllenderivate gegeben haben.

I. Über das Humulennitrosat, $C_{15}H_{24}N_2O_4$.

Die Ausbeute an Nitrosat betrug bei der 2. Fraktion ungefähr 37 %, bei der 3. 42 %. Der Schmelzpunkt der aus Benzol umkrystallisierten Verbindung lag bei 161°; eine Mischprobe mit (α-)Caryophyllennitrosat vom Smp. 161° zeigte nicht die geringste Depression. Die Krystallform war bei beiden Verbindungen dieselbe. Zum weiteren Vergleiche wurden die Nitrolbenzylaminbasen dargestellt. Unterschiede konnten auch hier nicht festgestellt werden. Die Mischprobe wies ebenfalls keine Depression auf. Hieraus ergibt sich die wichtige Tatsache, daß Humulennitrosat identisch ist mit dem inaktiven α-Caryophyllennitrosat.

II. Über das Humulennitrosochlorid, $C_{15}H_{24}NOCl$.

Für die Darstellung von Nitrosochlorid wurden die gleichen Mengen Humulenfraktion in Arbeit genommen wie für die Gewinnung des Nitrosats, nämlich 2 ccm. Beim Hinzufügen der alkoholischen Salzsäure fiel augenblicklich das Nitrosochlorid aus. Die Ausbeute schwankte von 73—108 %. Bei diesen Versuchen wurde festgestellt, daß die Hauptmenge des Humulens unter 10 mm Druck zwischen 118°—119° überging und die größte Ausbeute, nämlich 108,3 % (Smp. des Produktes: 159°) lieferte. Ich glaube mit der Annahme nicht fehlzugehen, daß bei größerem Ausgangsmateriale und bei häufigerem Durchfraktionieren der entsprechenden Humulenfraktion die Ausbeute an Nitrosochlorid noch etwas zunehmen würde. Da aus 100 g Humulenkohlenwasserstoff theoretisch 132,2 % erhalten werden können, so ist die Ausbeute von 108,3 % eine außerordentlich hohe; 82 % Kohlenwasserstoff sind dabei in Reaktion getreten. Beim Limonen werden nach Wallach[1]) aus 120 g Terpen durchschnittlich 100 g = 83,3 % Roh-Limonennitrosochlorid gewonnen. Die Ausbeute an Humulennitrosochlorid ist also beträchtlich größer, ein Umstand, der für die Einheitlichkeit der genannten Humulenfraktion vom Sdp. 10 mm 118°—119° spricht.

Das grünlich gefärbte Roh-Humulennitrosochlorid schmolz bei 159° (u. Z.) und gab, gemischt mit einer Probe Roh-Caryophyllennitrosochlorid (Smp. 159°) keine Depression, bereits ein ziemlich sicheres Zeichen für die Identität der beiden Verbindungen. Zur Reinigung des Roh-Caryophyllennitrosochlorids wird dasselbe nach Lewinsohn und Deussen mit essigesterhaltigem Alkohol behandelt, wodurch der Smp. von 159° auf ungefähr 175° steigt; nach weiterem Umkrystallisieren des Nitrosochlorids aus warmem Chloroform schmilzt es dann bei 177° (u. Z.). Nach diesem Verfahren konnte das Roh-Humulennitrosochlorid nur so weit gereinigt werden, daß es den Smp. von 165½° zeigte. Es gelang aber, durch Umkrystallisieren der Verbindung aus warmem Chloroform den Smp. bis auf 177° (u. Z.) zu erhöhen. Er stimmt also mit dem des (α-)Caryophyllennitrosochlorids überein. Eine Misch-

[1]) Ann. Chem. 252, 109 (1889).

probe beider Nitrosochloride (Smp. 177°) ergab nicht die geringste Schmelzpunktserniedrigung. Mithin ist auch das Humulennitrosochlorid identisch mit dem inaktiven α-Caryophyllennitrosochlorid. Daraus folgt, daß die Humulenfraktion vom Sdp. 10 mm 118°—119° aus verhältnismäßig reinem inaktiven α-Caryophyllen besteht.

III. Über das Humulennitrosit, $C_{15}H_{24}N_2O_3$.

Durch die obigen Versuche ist klar nachgewiesen worden, daß die Hauptmenge des „Humulens" inaktives Caryophyllen enthält. Da nun das blaue (β-)Caryophyllennitrosit in Benzol ein optisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +162{,}49°$ zeigt, so war zunächst zu prüfen, ob das Humulennitrosit optisch aktiv ist. Leider war die Ausbeute keine besonders gute, sie schwankte von 4—14%. Auch die Reinigung des Rohprodukts stieß zunächst auf Schwierigkeiten. Wie oben erwähnt, gibt Chapmann den Smp. der reinen Verbindung zu 120°—121° an, als Lösungsmittel benutzte er siedenden Alkohol; Fichter und Katz fanden den Smp. sogar bei 127°. Siedenden Alkohol als Krystallisationsmittel zu verwenden, hielt ich nach den Beobachtungen, die ich beim blauen β-Caryophyllennitrosit gemacht hatte, nicht für rätlich.

Das trockene Roh-Humulennitrosit wurde zunächst durch einmaliges Umkrystallisieren aus Chloroform + Alkohol gereinigt, für die weitere Reinigung wurde zuerst niedrig siedender Petroläther benutzt. Der Smp. erhöhte sich hierbei auf 116°, 121°, 127° und schließlich auf ca. 131°. Die Krystalle schienen weniger blau gefärbt und gaben eine grünliche Schmelze. Hieraus mußte geschlossen werden, daß auch Petroläther in der Siedehitze chemische Wirkungen auf das Humulennitrosit ausübte. Deshalb wurde alkoholhaltiges Chloroform (Temp. ca. 15°) benutzt. Es schieden sich hierbei prächtig blaugefärbte Krystalle in Form von viereckigen Täfelchen aus; der Schmelzpunkt der gereinigten Verbindung liegt bei 113°.[1]) Die Schmelze war rein blau gefärbt und

[1]) Vergl. auch die Angaben bei den polarimetrischen Bestimmungen weiter unten!

zersetzte sich allmählich unter Entbindung von Gasblasen, genau so wie es beim β-Caryophyllennitrosit zu beobachten ist. In der Krystallform sind die beiden Verbindungen deutlich verschieden, da das Caryophyllenderivat in zentimeterlangen dünnen Nadeln krystallisiert. Auch weiterhin traten Verschiedenheiten auf, sowohl in ihrem physikalischen, als auch chemischen Verhalten.

Die polarimetrischen Bestimmungen ergaben folgendes. Als Spektrallampe diente wegen der Blaufärbung der Lösung der bekannte Beckmannsche Intensivbrenner. Es wurde zunächst ein Präparat benutzt, das nach Vorbehandlung mit Chloroform-Alkohol und einmaligem Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther (Krystallform: vierkantige Säulen) bei 116° schmolz.

Die 1 prozent. Nitrositlösung in Benzol erwies sich im 1 dcm-Rohre als völlig inaktiv. Da aber das Präparat aus Petroläther umkrystallisiert war, wurde zur Kontrolle eins benutzt, welches nur durch öfteres Reinigen aus Chloroform-Alkohol gewonnen war; der Schmelzpunkt lag bei 112°. Eine 0,5 prozent. Lösung zeigte eine Rechtsdrehung von 24′ (1 dcm-Rohr). Nach nochmaligem, langsamem Umkrystallisieren stieg der Smp. auf 113°. Diesmal war bei einer 0,5 prozent. Lösung eine Rechtsdrehung von nur 15′ zu beobachten. Bei völliger Reinheit würde die Substanz ohne Zweifel inaktiv erhalten werden und es würde dadurch der Smp. wohl noch um 1° steigen. Von diesem Versuche mußte wegen Substanzmangel vor der Hand abgesehen werden. — Zeigte bereits die optische Inaktivität des Humulennitrosits an, daß es nicht mit β-Caryophyllennitrosit identisch ist, so wurde dieser Befund noch dadurch bestätigt, daß eine Mischprobe der beiden Verbindungen (Smp. des Hum.-nitrosits: 113°, der des Car.-nitrosits: 114°) eine Schmelzpunktserniedrigung von ca. 17° ergab.

Trotzdem die beiden Nitrosite nicht identisch mit einander sind, so ist doch noch der Fall denkbar, daß das inaktive Humulennitrosit ein Derivat des inaktiven α-Caryophyllens wäre. Diese und andere Fragen über die Zusammensetzung des Hopfenöls mögen weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Aus obigem ergibt sich, daß der Hauptbestandteil des „Humulens“ im Hopfenblütenöl recht reines inaktives α-Caryophyllen ist, ferner daß die Bezeichnungen Humulennitrosochlorid und Humulennitrosat (nebst deren Derivaten) aus der Literatur zu streichen sind und dafür α-Caryophyllennitrosochlorid und α-Caryophyllennitrosat zu setzen sind.

Da die Ausbeute an Nitrosit eine geringe war (durchschnittlich 10 %), so können dafür zwei Möglichkeiten in Betracht kommen, erstens die, daß die Versuchsbedingungen bei der Darstellung noch nicht günstig gewählt waren, oder zweitens, daß neben α-Caryophyllen noch in geringen Mengen ein zweiter Sesquikohlenwasserstoff im Hopfenöle enthalten ist.

Zur Kenntnis des Latschenkieferöls;

von

E. Böcker und **Alfred Hahn.**

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Firma E. Sachsse & Co. in Leipzig.)

Im ätherischen Latschenkieferöl (von *Pinus pumilio*) kennt man bislang als einzigen sauerstoffhaltigen Bestandteil das l-Bornylacetat. Daß in diesem Öl außerdem jedoch noch andere sauerstoffhaltige Verbindungen, und zwar solche mit reaktiver Carbonylgruppe, enthalten sind, hatte vor längerer Zeit der eine von uns beobachtet, als er ein im Betrieb der Firma E. Sachsse & Co. hergestelltes terpen- und sesquiterpenfreies Latschenkieferöl[1]) mit Natriumbisulfitlösung be-

[1]) Die terpen- und sesquiterpenfreien Öle von E. Sachsse & Co. stellen die Summe der sauerstoffhaltigen (aromatischen) Bestandteile der natürlichen ätherischen Öle dar und werden aus letzteren durch völlige Entfernung der Kohlenwasserstoffe (vorwiegend Terpene und Sesquiterpene) gewonnen. Nähere Angaben hierüber finden sich Bd. 81, S. 266 ff. dieser Zeitschrift. — Daß sich solche kohlenwasserstoffbefreite Öle zur Erforschung speziell der sauerstoffhaltigen Bestandteile besser eignen, als die entsprechenden natürlichen ätherischen Öle, darauf haben bereits in der Wallach-Festschrift (1909, Verlag von Vandenhoeck und Ruprecht)

handelte. Dabei war nämlich ein krystallinisches Anlagerungsprodukt entstanden, das jedoch, wie sich beim Zerlegen mittels Sodalösung herausstellte, nicht einheitlicher Natur war. Eine Sonderung des erhaltenen Gemisches flüchtiger Verbindungen in einzelne charakteristische Bestandteile war damals wegen Substanzmangels unausführbar.

Gelegentlich einer neuerlichen Darstellung von terpen- und sesquiterpenfreiem Latschenkieferöl[1]) im Fabrikbetrieb nahmen wir diese s. Zt. unterbrochene Untersuchung wieder auf. Diesmal ließen wir jedoch die Natriumbisulfitlösung auf die einzelnen Fraktionen des kohlenwasserstoffbefreiten Öls einwirken, um so womöglich von vornherein zu einheitlichen Anlagerungsprodukten zu gelangen. Über die dabei erhaltenen Ergebnisse soll im folgenden kurz berichtet werden.

Wir lassen zunächst die Fraktionstabelle unseres zur Untersuchung benutzten terpen- und sesquiterpenfreien Latschenkieferöls nebst Angabe der optischen Drehung, sowie der Verseifungszahl der einzelnen Fraktionen folgen:

Frakt.	Druck	Temp.	α_D	V. Z.	Menge in %
1	13 mm	85°—100°	— 16° 48′	111	10
2	13 mm	100°—105°	— 20° 45′	130	10,7
3	13 mm	105°—109°	— 22° 5′	147	11,4
4	13 mm	109°—113°	— 23° 35′	154	16
5	13 mm	113°—118°	— 23° 20′	157	13
6	13 mm	118°—127°	— 20° 25′	136	10
7	13 mm	127°—138°	— 17°	94	8,6
8	13 mm	138°—148°	— 14° 30′	59	6,5
9	13 mm	148°—160°	— 14° 15′	53	4,8
10	13 mm	160°—165°	— 17° 20′	45	4,2
11	13 mm	165°—175°	— 18° 40′	39	4,2
12	13 mm	175°—178°	dunkler Nachlauf		0,6

A. Hesse in seiner Arbeit „Industrie der ätherischen Öle in Deutschland“ (Seite 74 u. 75), sowie der eine von uns in der Arbeit „Über terpen- und sesquiterpenfreie ätherische Öle“ (dies. Journ. [2] 81, 280 und 281) hingewiesen.

[1]) Das verarbeitete Öl war tiroler Herkunft und besaß folgende Eigenschaften:

D_{15} = 0,8707 Siedeverhalten: 2,5 % des Öls sotten bei normalem
α_D = — 9° 45′ Druck unter 165°.
V. Z. = 13,4, entsprechend 4,75 % Bornylacetat.

Die Ausbeute an kohlenwasserstoffbefreitem Öl betrug 6,3 %. Abgetrennt wurden ca. 80 % Terpene und 9 % Sesquiterpene.

Bemerkenswert ist, daß das Temperaturgebiet, innerhalb dessen die sauerstoffhaltigen Bestandteile des Latschenkieferöls sieden, nahezu 100° umfaßt. Schon hieraus kann auf eine wenig einheitliche Zusammensetzung des kohlenwasserstoffbefreiten Latschenkieferöls geschlossen werden. Daß ferner das l-Bornylacetat ($Kp_{13\,mm} = 102°—103°$) nicht der einzige Ester im Latschenkieferöl ist, beweisen die Verseifungszahlen der Fraktionen 7—12, welch letztere augenscheinlich Ester von Sesquiterpenalkoholen enthalten.

Wir behandelten nun die 12 Fraktionen, von denen uns je 100 g für unsere Zwecke zur Verfügung standen, nacheinander, mit den höchstsiedenden beginnend, nach der v. Baeyerschen Methode[1]) mit Natriumbisulfitlösung:

10 ccm Öl wurden in 5 ccm 96 prozent. Alkohol gelöst und mit 20 ccm 30 prozent. wäßriger Natriumbisulfitlösung in starkwandigem Pulverglas 2—3 Stunden lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt.

Die Fraktionen 12, 11 und 10 ergaben bei dieser Behandlung keine Bisulfitverbindung.

Bei Fraktion 9 trat bereits nach kurzem Schütteln, aber in sehr geringer Menge, ein festes Anlagerungsprodukt auf. Es zeigte sich, daß in diesem Falle verstärkter Alkoholzusatz — 20 ccm Sprit auf 10 ccm Öl — den Anlagerungsprozeß beschleunigte. Die gesamte Bisulfitverbindung wurde auf der Nutsche abgesaugt und mit Alkohol und Äther nachgewaschen. Das auf einem Tonteller vollends getrocknete Krystallpulver erhitzten wir dann mit überschüssiger 20 prozent. Sodalösung, wobei sich sehr schnell ein schwach balsamisch riechendes farbloses Öl als obere Schicht abschied. Wir trennten das Öl im Scheidetrichter ab, trockneten und filtrierten es. Wir erhielten so 0,6 g aus 8,5 g trockner Bisulfitverbindung. Eine C- und H-Bestimmung ergab Werte, welche auf die Bruttoformel $C_{15}H_{26}O$ leidlich stimmen.

I. 0,1577 g Substanz gaben 0,4643 g CO_2 und 0,1620 g H_2O.

	Berechnet auf $C_{15}H_{26}O$:	Gefunden: I.
C	81,08	80,30 %
H	11,71	11,52 „.

[1]) Ber. 28, 653.

Bei der Bewertung der Analyse muß berücksichtigt werden, daß es sich um eine Verbindung von hohem C-Gehalt handelt. Der gefundene Mindergehalt von 0,78% C bedeutet daher keinen, die obige Bruttoformel unwahrscheinlich machenden Fehlbetrag.

Es kann hiernach keinem Zweifel unterliegen, daß in der isolierten Verbindung ein Sesquiterpenabkömmling[1]) vorliegt. Um einen Anhalt dafür zu gewinnen, ob es sich um einen Aldehyd oder ein Keton handelt, schüttelten wir einige Tropfen des Öls mit fuchsinschwefliger Säure. Es trat eine deutliche Rosafärbung auf, wodurch die Aldehydnatur des Körpers wahrscheinlich gemacht ist.

In ihrem Verhalten gegenüber Bromeisessiglösung erweist sich die neue Verbindung als ungesättigt. Durch das Auftreten grünlicher Nebenfärbungen wird der Vorgang der Entfärbung in diesem Fall leider so undeutlich gemacht, daß das Ende der Entfärbung sich nicht scharf bestimmen läßt. So viel steht aber fest, daß nicht 4 Atome Brom — entsprechend zwei Doppelbindungen — vom Molekül aufgenommen werden. Wir fanden, daß 0,1892 g Substanz, in Eisessig gelöst, höchstens 2,1 ccm Bromeisessiglösung (1 ccm = 0,1 g Brom) zu entfärben vermag. Theoretisch verlangen 2 Doppelbindungen 2,727 ccm, eine Doppelbindung dagegen 1,364 ccm Bromeisessiglösung. Unser Ergebnis steht also in der Mitte zwischen beiden. Wahrscheinlich ist es, daß die Verbindung eine Doppelbindung hat, und daß wir das Ende der Entfärbung infolge der Nebenfärbungen nicht rechtzeitig erkannt haben. Übrigens gelang es uns nicht, ein festes Bromid zu erhalten. — Von einer weiteren Untersuchung der Verbindung $C_{15}H_{26}O$ mußten wir wegen Substanzmangels absehen.

Fraktion 8 und 7 lieferten nach mehrstündigem Schütteln ebenfalls eine krystallinische Bisulfitverbindung. Um die das Anlagerungsprodukt liefernde Verbindung schärfer herauszuarbeiten, vereinigten wir Fraktion 8 und 7 und fraktionierten wiederholt im luftverdünnten Raum. Eine solcher Art erhaltene, bei 15 mm Druck zwischen 128° und 135° siedende

---

[1]) Aldehyde und Ketone der Sesquiterpenreihe sind bislang so gut wie unbekannt.

Fraktion lieferte bei der Behandlung mit Bisulfitlösung recht glatt ein festes Anlagerungsprodukt, das wir in der üblichen Weise absaugten, nachwuschen und auf Ton trockneten. Wir erhielten insgesamt 16 g loses Krystallpulver. In kaltem Wasser ist diese Bisulfitverbindung vollkommen unlöslich. In heißem Wasser löste sie sich gleichfalls nicht, auch führen die Wasserdämpfe keine Spur Geruch mit sich fort, ein Beweis, daß hierbei keine Zerlegung eintritt, wie das sonst bei Bisulfitverbindungen häufig der Fall ist. Auch in heißer Sodalösung tritt kein glattes Lösen des Anlagerungsproduktes ein, sondern es verbleiben etwa $^2/_3$ des letzteren als Bodensatz ungelöst. Leitet man überhitzten Wasserdampf durch die filtrierte Lösung, so erhält man ein ziemlich dickflüssiges, fast geruchloses Öl, und zwar in einer Ausbeute, die hinter der zu erwartenden weit zurückbleibt. Ebenso gering blieb letztere, als wir die mit Bisulfitverbindung beschickte, ca. 1 Stunde lang am Rückflußkühler erhitzte Sodalösung nach dem Abkühlen ausätherten. In scharfem Gegensatz zu der aus Fraktion 9 erhaltenen läßt sich also die von Fraktion 8 und 7 gelieferte Bisulfitverbindung nur schwer und unvollkommen zerlegen. Die Gesamtmenge des aus ca. 30 g Bisulfitverbindung regenerierten Öls betrug nur 1,8 g. Im Hinblick auf diese mangelhafte Zerlegbarkeit hielten wir es für unerläßlich, zunächst festzustellen, ob die dem krystallinischen Anlagerungsprodukt zugrunde liegende flüchtige Verbindung bei der ziemlich gewaltsamen Zerlegung keine Veränderung erlitten habe. Wir behandelten deshalb 0,5 g des regenerierten Öls nach der oben angeführten v. Baeyerschen Methode mit Natriumbisulfitlösung und erhielten sehr glatt ein Anlagerungsprodukt, das in seinen charakteristischen Eigenschaften — Unlöslichkeit in Wasser, Schwerzerlegbarkeit in heißer Sodalösung — durchaus übereinstimmte mit der ursprünglichen Bisulfitverbindung. Dies rechtfertigt den Schluß, daß durch die Zerlegung die flüchtige Verbindung keine Veränderung erlitten hat.

Die Bestimmung des C- und H-Gehalts lieferte Werte, aus denen wir die Bruttoformel $C_{15}H_{24}O$ berechnet haben.

I. 0,1746 g Substanz gaben 0,5249 g CO_2 und 0,1754 g H_2O.
II. 0,1344 g Substanz gaben 0,4087 g CO_2 und 0,1347 g H_2O.
III. 0,1582 g Substanz gaben 0,4778 g CO_2 und 0,1600 g H_2O.

	Berechnet auf		Gefunden:		
	$C_{15}H_{24}O$:	$C_{15}H_{26}O$:	I.	II.	III.
C	81,82	81,08	81,99	82,93	82,37 %
H	10,91	11,71	11,26	11,24	11,33 „.

Es liegt also auch in dieser neuen Verbindung ein Sesquiterpenabkömmling vor mit einem Mindergehalt von 2 H-Atomen gegenüber dem aus Fraktion 9 isolierten. Die Fuchsinschwefligsäureprobe ergab keine Färbung, was auf die Ketonnatur des Körpers schließen läßt.

Der Versuch, ein festes Semicarbazon zu gewinnen, blieb erfolglos trotz 14tägigen Stehenlassens des Reaktionsgemisches. Beim Fällen mit Wasser schied sich von den angewandten 0,15 g Substanz der größte Teil unverändert wieder aus. In der wäßrigen Lösung schieden sich nach einiger Zeit weiße Flocken aus, doch war mit dieser geringen Menge nichts anzufangen.

Die neue Verbindung $C_{15}H_{24}O$ ist ebenfalls ungesättigter Natur und zwar enthält sie zwei anlagerungsfähige Doppelbindungen, wie aus folgendem Versuch hervorgeht:

0,2150 g Substanz, in Eisessig gelöst, entfärbten 3,2 ccm einer Bromeisessiglösung, die pro 1 ccm 0,1 g Brom enthielt. Das Molekül $C_{15}O_{24}O$ hatte also 4 Atome Br addiert. Das entstandene Tetrabromid scheint Neigung zum Festwerden zu haben.

Die ungesättigte Verbindung ist linksdrehend. Eine 11,06prozent. alkoholische Lösung zeigte im 2 cm-Rohr eine Linksdrehung von 20′ (Durchschnitt von mehreren Ablesungen). Das ergibt, auf das normale 10 cm-Rohr bezogen, eine Linksdrehung von 1° 40′ für die 11,06prozent. alkoholische Lösung. — Durch die vorstehenden Untersuchungen war unser geringes verfügbares Material erschöpft.

Aus den Fraktionen 6, 5, 4 und 3 ließen sich keine festen Bisulfitverbindungen gewinnen. Es sind das die Fraktionen, welche die Hauptmenge des im Latschenkieferöl enthaltenen Bornylacetats führen. Sie ließen sich denn auch mittels Kältemischung zum Erstarren bringen. Die scharf abgesaugten Krystalle von l-Bornylacetat (Smp. + 29°) lieferten nach Verseifung mittels alkoholischer Kalilauge reines l-Borneol (Smp. + 204°).

Wir wandten uns nun zu den Fraktionen 2 und 1, die sich vor sämtlichen anderen durch einen eigenartigen starken

Geruch auszeichneten. Beide Fraktionen lieferten eine feste Bisulfitverbindung von blättrig krystallinischer Struktur und einheitlichem Aussehen. Um ein von nicht reagierenden Bestandteilen reineres Anlagerungsprodukt zu erzielen, vereinigten wir Fraktion 2 und 1 und unterwarfen sie wiederholter fraktionierter Destillation im luftverdünnten Raum. So erhielten wir einen bei 14 mm Druck zwischen 87° und 95° siedenden Anteil (insgesamt etwa 90 g) von folgenden Eigenschaften:

D_{15} = 0,9288,
α_D = − 18° 15′
V. Z. = 65, entsprechend 22,6 % Bornylacetat,
L_{60} = 1 : 2,5 und mehr.

Dieser Anteil wurde nun in der eingangs angegebenen Weise mit 30prozent. Natriumbisulfitlösung behandelt. Die in ziemlich reichlicher Menge nach 3stündigem Schütteln ausgeschiedene Bisulfitverbindung wurde scharf abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und auf Tontellern vollends getrocknet. So wurden ca. 65 g Bisulfitverbindung erhalten. Wir zerlegten sie mittels 20prozent. Sodalösung und trieben die regenerierte flüchtige Verbindung im Dampfstrom über. Diese Zerlegung verlief sehr glatt. Das erhaltene Öl — ca. 21 g — wurde zwecks Reinigung nochmals mit Bisulfitlösung behandelt. Das Anlagerungsprodukt entstand dabei nach kurzem Schütteln in Form feiner, durchaus einheitlicher Krystallblättchen. Letztere wurden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und auf Tontellern getrocknet. Das schneeweise, lockere Krystallpulver ist in kaltem Wasser unlöslich, in heißem Wasser tritt Zerlegung unter starker Geruchsentwicklung ein. Das mittels Sodalösung und Wasserdampfdestillation regenerierte, leicht flüchtige Öl — ca. 16 g — besaß folgende Eigenschaften:

D_{15} = 0,9314; D_{20} = 0,9288,
α_D = − 15° 0′,
n_D = 1,46459,
Kp_{754} = 216°—217° ohne Zersetzung.

Die Verbindung ist von außerordentlich starkem, jedoch keineswegs unangenehmem Geruch. Das eigenartige Aroma des natürlichen Latschenkieferöls wird hauptsächlich durch diesen neu anfgefundenen Bestandteil bedingt, obwohl er in

nur geringer Menge — 1 bis 2% — im naturellen Öl enthalten ist.

Die Bestimmung des C- und H-Gehalts führte uns zu der Bruttoformel $C_8H_{14}O$.

I. 0,1290 g Substanz gaben 0,3567 g CO_2 und 0,1280 g H_2O.
II. 0,1623 g Substanz gaben 0,4503 g CO_2 und 0,1620 g H_2O.

	Berechnet auf $C_8H_{14}O$:	Gefunden: I.	II.
C	76,18	75,41	75,67 %
H	11,11	11,12	11,11 „.

Von den Verbindungen der Bruttoformel $C_8H_{14}O$ kennen wir bislang nur eine einzige, die hier in Frage kommen könnte, nämlich das Methylheptenon. Dies in zahlreichen ätherischen Ölen nachgewiesene olefinische Keton unterscheidet sich jedoch von unserer Verbindung durch sein sehr niedriges spezifisches Gewicht ($D_{15} = 0{,}8530$), seinen sehr niedrigen Siedepunkt ($Kp_n = 173^0 - 174^0$) sowie durch seine optische Inaktivität. Im Hinblick auf das hohe spezifische Gewicht und den relativ hohen Siedepunkt der neu aufgefundenen Verbindung $C_8H_{14}O$ dürfte die Annahme gerechtfertigt erscheinen, daß wir es hier mit einem Körper von cyclischer Struktur zu tun haben, dem ersten Vertreter einer neuen Klasse von Terpenverbindungen.

Die Frage, ob in dem interessanten neuen Körper ein Aldehyd oder ein Keton vorliegt, können wir heute noch nicht mit voller Sicherheit entscheiden. Wahrscheinlich ist jedoch, daß es sich um ein Keton handelt, und zwar aus folgenden Gründen: Fuchsinschweflige Säure wird beim Schütteln mit wenigen Tropfen des Öls nicht gefärbt; aus ammoniakalischer Silberlosung scheidet der Körper kein Silber aus; durch vorsichtige Oxydation des Öls mit eiskalter 6prozent., wäßriger Permanganatlösung erhielten wir keine einheitliche Säure, sondern allem Anschein nach ein Gemisch von Fettsäuren, einer festen und einer flüssigen, deren Trennung uns indes wegen Substazmangels nicht gelang.

Für das neue Keton — als solches müssen wir es vorderhand ansprechen —, das durch die oben angegebenen physikalischen Konstanten scharf charakterisiert ist, schlagen

wir im Hinblick auf sein Vorkommen im Latschenkieferöl, dessen Aroma es wesentlich bedingt, den Namen Pumilon vor.

Das Pumilon ist ungesättigter Natur. Bromeisessig wird augenblicklich entfärbt. Bei einer Titration mit verdünnter Bromeisessiglösung wurden von 0,1450 g Öl 3,4 ccm Bromeisessig (1 ccm = 0,05 g Brom) entfärbt. Hieraus ergibt sich, daß nur eine Doppelbindung im Molekül des Pumilons enthalten ist. Das Dibromid war leider flüssig und blieb es es trotz variierter Versuchsbedingungen. Ebenso ist auch das Chlorwasserstoffanlagerungsprodukt nicht fest.

Auch sonst zeigte das Pumilon gegenüber unseren Bemühungen, ein gut charakterisierbares Derivat zu erhalten, wenig Entgegenkommen. Weder mit Hilfe von Hydroxylamin, noch Phenylhydrazin, noch Schwefelwasserstoff erhielten wir ein festes Anlagerungsprodukt. Nicht viel besser erging es uns mit der Darstellung des Semicarbazons. Es zeigte sich, daß die Semicarbazonbildung äußerst langsam und nichts weniger als quantitativ verläuft. Nach einigen zu früh unterbrochenen Versuchen verfuhren wir folgendermaßen:

Zu einer Lösung von 1 g Natriumacetat und 1 g Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser wurde 1 g Pumilon hinzugegeben; hierauf wurde gerade so viel Alkohol zugefügt, daß eine klare Lösung entstand. Das Reaktionsgemisch ließen wir 2—3 Wochen lang bei Zimmertemperatur stehen. Dann fügten wir reichlich Wasser hinzu, wodurch ein klebriges Öl ausgeschieden wurde, das nach einiger Zeit erstarrte. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielten wir das Semicarbazon in Form sehr kleiner Blättchen vom Smp. 116°—117°. Leider reichte das mühsam bereitete Material — ca. 0,07 g — zu einer verläßlichen Analyse nicht aus. Zur Charakterisierung oder gar Reindarstellung des Pumilons eignet sich das Semicarbazon hiernach also nicht. Der einfachste und glatteste Weg, zum reinen Pumilon zu gelangen, führt über die leicht darzustellende und ebenso leicht zu zerlegende Natriumbisulfitverbindung.

Von den sauerstoffhaltigen Bestandteilen des Latschenkieferöls haben wir außer dem bereits bekannten l-Bornylacetat nur einen Teil, nämlich die mit Natriumbisulfitlösung reagierenden Verbindungen, in den Kreis der vorliegenden Unter-

suchung gezogen. Mindestens 30% der sauerstoffhaltigen Anteile, hauptsächlich wohl aus Alkoholen und Estern der Terpen- und Sesquiterpenreihe bestehend, harren noch der Erforschung. So viel scheint uns indes festzustehen, daß bei einem mit Terpenen und Sesquiterpenen so reich bedachten Öl, wie es das natürliche Latschenkieferöl ist, nur die völlig kohlenwasserstoffbefreite Form Aussicht auf eine erfolgreiche Durchführung der Untersuchung bietet.

Zur Kenntnis des o-Oxychinolins;

von

G. Cohn.

Derivate des o-Oxychinolins haben in der Therapie zeitweise eine gewisse Rolle gespielt und werden zum Teil noch jetzt angewandt.

Als Antipyreticum war Kairin (n-Äthyl- bzw. Methyltetrahydro-o-oxychinolin) in Gebrauch. Es ist seiner gefährlichen Nebenwirkungen wegen bald aus dem Arzneischatz geschwunden. Analgen (o-Äthoxy-a-benzoylaminochinolin) konnte sich gleichfalls als Fiebermittel und Analgeticum nicht lange halten. n-Methyltetrahydro-o-oxychinolin-m-carbonsäure wirkt schon in kleinen Gaben bakterienfeindlich. Als Antiseptica werden ferner Chinosol und Diaphterin empfohlen. Als Jodoformersatz dienen Vioform (a-Chlor-m-jod-o-oxychinolin), das nicht mehr im Handel ist, und Loretin (m-Jod-o-oxychinolin-a-sulfosäure), das noch jetzt beschränkte Anwendung findet. o-Oxychinolincarbonsäureäther wirkt lokal anästhesierend. Andere Derivate bzw. Salze des o-Oxychinolins werden zur Zeit nicht mehr oder noch nicht in der Praxis gebraucht. — Die Einwirkung von Formaldehyd auf o-Oxychinolin war mehrmals Gegenstand der Untersuchung.[1]) Man erhielt den Körper $C_{10}H_9O_2N + CH_2O$, also einen Oxychinolinalkohol, verbunden mit 1 Mol. Formaldehyd, vom Smp. 141°—142°, und aus

[1]) Manasse, Ber. 27, 2412; 35, 3846.

diesem durch Kochen mit Wasser den Oxychinolinalkohol selbst (Smp. 146°—148°). Beide Verbindungen sind ohne therapeutischen Wert.

So viel über die Versuche, die man gemacht hat, um das o-Oxychinolin in den Dienst der Pharmazie zu stellen. Das bisher bekannte Tatsachenmaterial soll durch das folgende ergänzt werden. Einen Teil des Ausgangsmaterials, das zu den nachstehenden Beobachtungen diente, verdanke ich der Freundlichkeit der Firma Fritzsche u. Co., Hamburg, die o-Oxychinolin im großen herstellt.

Über die Einwirkung von Formaldehyd auf o-Oxychinolin.

Die Manassesche Verbindung, $C_{10}H_9NO_2 + CH_2O$, wird unter Berücksichtigung ihrer Zusammensetzung zweckmäßig auf folgende Weise gewonnen. Man mischt 5 g o-Oxychinolin, 15 g Wasser, 5,1 ccm Formalin und 7 g 20prozent. Natronlauge. Die Flüssigkeit erwärmt sich von selbst gelinde. Sie wird noch eine Zeitlang schwach erhitzt und schließlich mit 4,5 ccm 50prozent. Essigsäure versetzt. Der Oxychinolinalkohol fällt als weißgelbliches Pulver aus. Ausbeute 7 g. Weißes Krystallpulver aus Alkohol, das sich in verdünnter Salzsäure und Natronlauge (mit gelber Farbe) spielend löst. Das Chlorhydrat ist in konz. Salzsäure schwer löslich. Es gibt mit Jod-Jodkaliumlösung eine blauschwarze, äußerlich dem Jod ähnliche Verbindung und mit Natriumnitrit einen rostbraunen Niederschlag. Oxychinolinalkohol ist geschmacklos. — Das einfache Oxychinolincarbinol wurde nicht untersucht.

Ein drittes Reaktionsprodukt, dessen Bildung bislang nicht beobachtet wurde, entsteht leicht und glatt, wenn man die Menge des Formaldehyds und der Natronlauge vermehrt. Ich will es „Oxychinolincarbinol neu“ nennen. — Man erhitzt eine Mischung von 5 g gepulvertem Oxychinolin, 15 ccm Formaldehydlösung und 10 ccm 20prozent. Natronlauge in einem Rundkolben mit direkter Flamme oder besser auf dem kochenden Wasserbade. Es tritt schnell eine braun gefärbte Lösung ein, die unter heftigster Reaktion zu einem steifen Brei von intensiv gelber Farbe erstarrt. Dieser hat die Neigung, sich bei Luftzutritt oberflächlich grasgrün zu färben. Man erwärmt

noch einige Minuten lang, verdünnt dann mit Wasser und neutralisiert die Flüssigkeit mit Salz- oder Essigsäure. Hierdurch wird der gelbe Niederschlag in ein wesentlich helleres fleischfarbenes oder gelbliches, feinst verteiltes Produkt umgewandelt. Man erwärmt die Mischung noch ca. $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbad. Der Niederschlag wird dadurch heller und dichter. Er wird abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei sehr gelinder Wärme getrocknet. Ausbeute 5,5 g. Dieselbe Substanz entsteht, wenn man in dem angegebenen Ansatz die Menge des Formaldehyds auf 10 ccm herabsetzt. Doch muß man alsdann längere Zeit lang erhitzen, um die Reaktion zu vollenden. Die Ausbeute bleibt die gleiche. Die Natronlauge kann auch durch Kalilauge ersetzt werden. Läßt man aber die Mischung nur in der Kälte stehen (24 Stunden lang), so wird kein „Oxychinolincarbinol neu“ erhalten. Wohl aber wird letzteres aus dem einfachen Oxychinolinalkohol durch Erhitzen mit überschüssigem Formaldehyd und mit Natronlauge gebildet. Der neue Körper ist also von komplizierterer Zusammensetzung als der alte. Er ist völlig amorph und kann auf keine Weise in krystallisierte Form gebracht werden.

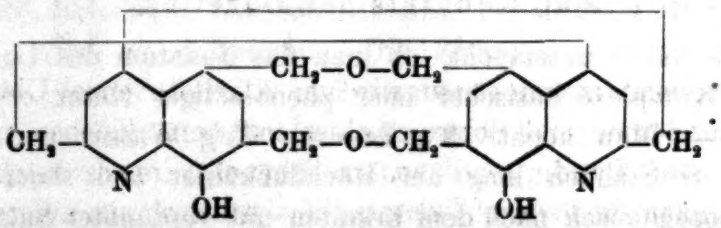
$s = 0{,}1878$	$V = 13.3$ ccm N		$t = 21°$	$B = 761$ mm
$s = 0{,}1968$	$H_2O = 0{,}0874$		$CO_2 = 0{,}5243$	
Ber. für $C_{12}H_9NO_2$:	C 72,36	H 4,52	N 7,03	
Gef.	C 72,66	H 4,93	N 7,76	

„Oxychinolincarbinol neu“ wird von Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigäther und Schwefelkohlenstoff beim Kochen nicht gelöst. Von Pyridin und heißem Phenol wird es reichlich aufgenommen und durch Zusatz von Alkohol als amorphes Pulver wieder ausgefällt. Auch kochendes Nitrobenzol löst viel. Durch Einwirkung des Lichtes wird es, namentlich in feuchtem Zustande, ebenso wie durch Erhitzen oberflächlich grün gefärbt. Es ist bei 250° noch ungeschmolzen. Bei höherer Temperatur entwickelt es Formaldehyddämpfe. Durch Reiben wird es äußerst elektrisch.

Die Verbindung hat noch basischen Charakter; denn sie wird von verdünnter Salzsäure leicht gelöst, desgleichen auch von Eisessig. Schwefelsäure verwandelt die Substanz in ein tief gelbes Pulver (Sulfat?). Das Hydroxyl ist noch frei; denn

die salzsaure Lösung wird durch Eisenchlorid tief grün gefärbt. Ferner entsteht mit Natronlauge sofort das rein gelbe Natronsalz, das auch bei der Darstellung beobachtet wird. Kalihydrat gibt ein ähnliches Salz, das von Wasser viel leichter als die Natriumverbindung gelöst wird. Mit Diazobenzolsulfonsäure kuppelt es zu einem schön roten Azofarbstoff. Durch Einwirkung von sehr verdünntem Ammoniak wird anscheinend kein Formaldehyd aus „Oxychinolincarbinol neu“ abgespalten.

Aus der Analyse ergibt sich mit Sicherheit, daß 3 Kohlenstoffatome in 1 Mol. Oxychinolin eingetreten sind, und daß der Körper 2 Sauerstoffatome enthält. Die Eigenschaften sprechen für ein hohes Molekulargewicht und für das Vorhandensein des Phenolhydroxyls. Da die Verbindung auch aus Oxychinolincarbinol entsteht, so muß ein Kohlenstoffatom in o-Stellung zum Hydroxyl stehen. Ein zweites Kohlenstoffatom wird, wenn man an die analogen Verhältnisse bei der Reaktion zwischen Formaldehyd und Phenol denkt, in die p-Stellung zum Hydroxyl gesetzt werden müssen. Das dritte Kohlenstoffatom muß dann aller Wahrscheinlichkeit nach in den Pyridinring eingegriffen haben. Die besprochenen Tatsachen kommen in folgender Konstitutionsformel zum Ausdruck, die natürlich nicht als endgültig feststehend zu betrachten ist:



Die Lösung von „o-Oxychinolincarbinol neu“ in verdünnter Salzsäure scheidet mit Natriumnitrit langsam ein gelb-bräunliches Pulver ab. Von Salpetersäure (1,4) wird unsere Substanz unter starker Gasentwicklung zerstört, während 25prozent. Salpetersäure sie in einen hellgelben krystallinischen Niederschlag, der bei 210° noch nicht schmilzt, überführt. — Ferrocyankalium erzeugt mit der salzsauren Lösung der Base eine dicke hellgelbe Fällung, Pikrinsäure in stärkster Verdünnung einen gelben Niederschlag, molybdänsaures Ammonium einen braunen, Rhodankalium-Zinksulfat einen hellgelben.

Es wurde bereits oben erwähnt, daß „Oxychinolincarbinol neu“ unter gewissen Bedingungen Neigung zeigt, in einen grünen Farbstoff überzugehen, anscheinend unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs. Deshalb wurde das Verhalten der Substanz gegen Oxydationsmittel untersucht. Permanganat, von dem ca. 6 Teile glatt in verdünnter Lösung entfärbt werden, liefert eine grüne Lösung. Am zweckmäßigsten ist die Oxydation mit Ferricyankalium. Man löst 1 g „Oxychinolincarbinol neu“ mit etwas Kalilauge in ca. 150 g Wasser und gibt der blanken Lösung eine 10prozent. Ferricyankaliumlösung zu. Von dieser verbraucht man ca. 40 ccm. Da der grüne Farbstoff sofort völlig unlöslich ausfällt, so könnte man den genauen Verbrauch leicht durch eine Tüpfelprobe feststellen. Ausbeute 1,07 g. Tiefgrünes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aceton und kochendem Anilin, in konz. Schwefelsäure rotbraun mit grünem Dichroismus löslich, in verdünnter Salzsäure mit gelber Farbe unter Zersetzung. Wenn man den noch feuchten Niederschlag in Wasser suspendiert und Essigsäure zufügt, so wird er braun, ohne sich zu lösen. Natronlauge stellt die grüne Farbe wieder her. Der Körper hat keine Verwandtschaft zur Faser. — Mit Anilin gibt Oxychinolincarbinol ein amorphes Kondensationsprodukt.

Zur Kenntnis des Loretins.

Es wurde untersucht, ob man das Jodatom des Loretins durch Komplexe basischer oder phenolartiger Natur ersetzen kann. — Man kocht 15 g Loretin, 75 g Wasser und 12 g Anilin 8 Stunden lang am Rückflußkühler und säuert das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure an. Man erhält einen aus grauen Blättchen bestehenden Niederschlag. Er wird zur Reinigung mit heißer, verdünnter Sodalösung aufgenommen. Die von etwas schwarzer Schmiere abfiltrierte Lösung gibt mit Salzsäure nunmehr hellgelbe Krystallblättchen. Die entstandene Säure enthält kein Jod, zersetzt sich erst über 250°, löst sich farblos mit blauer Fluorescenz in konz. Schwefelsäure und gibt, in Methylalkohol suspendiert, mit Eisenchlorid eine rein grüne Färbung.

Wenn nun auch dem Loretin das Jod entzogen ist, so ist dennoch keine Anilingruppe in das Molekül eingetreten.

Denn mit Phenetidin erhält man dieselbe Substanz. 20 g Loretin, 16 g Phenetidin und 100 g Wasser werden 4 Stunden lang gekocht. Es fällt ein schwarzes schmieriges Pulver aus. Dieses wird mit sehr verdünnter, heißer Natronlauge digeriert. Ungelöst bleiben 7,5 g eines braunen Farbstoffes, der von konz. Schwefelsäure oder Salzsäure mit schön violetter, von Eisessig mit roter Farbe aufgenommen wird. Die alkalische Lösung liefert bei Zusatz von verdünnter Salzsäure 12 g gelbe Blättchen, die den mit Anilin erhaltenen sehr ähnlich aussehen. Eine genaue Prüfung ergab ihre völlige Identität. Sie gleichen sich in Farbe, Krystallform und Löslichkeit. Der Geschmack ihrer neutralen Lösung ist gleich schwach und uncharakteristisch. Bei 280° zeigen sie kaum das erste Zeichen von Zusammensintern. Bei hoher Temperatur schmelzen sie unter Schwärzung und Entwicklung von SO_2. Gleichzeitig beobachtet man den Geruch von Oxychinolin und ein öliges, schnell erstarrendes Destillat. Die Säuren lösen sich in Wasser bei Zusatz von wenig Soda mit rotgelber Farbe. Bei genügender Konzentration krystallisiert ein orangefarbenes, saures Natriumsalz aus. Überschüssige Soda entfärbt die Lösung. Alkali fällt das Natriumsalz in flimmernden Blättchen aus. Salpetersäure (1,4) löst die beiden Säuren leicht. Beim Erhitzen der Flüssigkeit werden rote Dämpfe frei. Wasser fällt einen rein gelben, pulverigen Niederschlag aus, der sich bei 270° dunkler färbt, ohne zu schmelzen. Die Eisenchloridreaktion ist bei beiden Säuren qualitativ und quantitativ gleich: grüne Färbung. Alle diese Eigenschaften kommen reiner o-Oxychinolin-a-sulfonsäure, die also hier vorliegt, auch zu. Somit ist also das Jod des Loretins durch Wasserstoff ersetzt worden, offenbar durch Reduktionswirkung des freiwerdenden Jodwasserstoffs. — Aus 15 g Loretin erhält man mit Piperidin auf analogem Wege 7 g Oxychinolinsulfonsäure. Dieselbe Säure resultiert, wenn man Loretin mit Guajacol und Natronlauge kocht.

Schließlich wurde noch versucht, ob sich der Reaktionsverlauf bei Ausschluß von Wasser anders gestaltet. Doch hatte die Umsetzung mit Piperidin kein anderes Ergebnis. Erwärmt man Loretin mit der 5fachen Menge Anilin 6 Stunden lang auf dem Wasserbade und säuert das Reaktionsgemisch mit Essigsäure an, so erhält man ein fast weißes Pulver, das

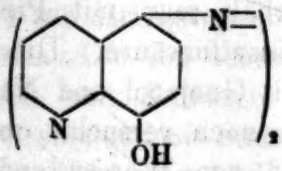
aus dem Anilinsalz einer jodfreien Säure besteht. Ob diese wirklich Oxychinolinsulfonsäure darstellt, wie anzunehmen ist, müßte noch genauer untersucht werden.

Zur Kenntnis des d-Nitroso-o-oxychinolins.[1])

Das Nitrosooxychinolin wurde nach den Angaben von Kostanecki[2]) dargestellt. Die Ausbeute ist quantitativ.

Es gibt mit Phenol und konz. Schwefelsäure die Liebermannsche Reaktion. Von seinen Reduktionsprodukten ist bisher nur das a-Amino-o-oxychinolin bekannt.

Trägt man Nitrosooxychinolin in die 5fache Menge Phenylhydrazin bei Wasserbadtemperatur ein, so findet unter Stickstoffentwicklung eine Reduktion statt. Es entsteht ein gelbroter Krystallbrei, der nach Zusatz von Benzol abgesaugt und gut ausgewaschen wird. Ausbeute quantitativ. Aus kochendem Eisessig läßt sich die Verbindung umkrystallisieren, trotzdem sie recht schwer in ihm löslich ist. Braunrote Nadeln mit blauem Flächenschimmer. Sie lösen sich mit prachtvoll roter Farbe in konz. Schwefelsäure und Salzsäure und schmelzen bei 220° unter stürmischer Zersetzung. Die in Eisessig nicht gelöst gewesenen Krystalle schmelzen noch etwas höher (225° bis 227°). Beim Kochen mit Methyl- und Äthylalkohol gehen die Nadeln in ein orangefarbenes bzw. braunes Krystallpulver über. Von beiden Lösungsmitteln werden sie schwer aufgenommen. Aus Alkohol scheiden sie sich als orangefarbenes Krystallpulver wieder aus. In sehr verdünnter Natronlauge löst sich die Substanz, wenn auch schwer. Überschüssige Lauge fällt ein flimmerndes Salz aus. In heißem Anilin ist die Verbindung leicht löslich. Nach all diesen Eigenschaften liegt a-Azo-o-oxychinolin



vor.

Kocht man Nitroso-o-oxychinolin energisch längere Zeit

---

[1]) Vorläufige Mitteilung.
[2]) Ber. 24, 152.

mit Phenylhydrazin, so entsteht eine fast farblose, luftempfindliche Substanz, das schon bekannte a-Amino-o-oxychinolin.

Ein drittes, sehr interessantes Reduktionsprodukt erhält man mit Alkalisulfitlauge. 150 g stark SO_2haltige Kaliumbisulfitlauge werden mit 20prozent. Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Dann trägt man 20 g a-Nitroso-o-oxychinolin ein, erwärmt auf dem Wasserbade, wobei alles schnell mit brauner Farbe in Lösung geht, und kocht noch ca. $^1/_2$ Stunde lang, bis etwa $^1/_3$ der Flüssigkeit verdampft ist. Beim Erkalten fällt eine geringe Menge gelblicher Flocken aus. Sie stellen ein Alkalisalz dar, das mit Salzsäure in eine rostbraun gefärbte Säure übergeht. Sie wird von Sodalösung mit schmutzig gelber Farbe aufgenommen.

Die von den Flocken abfiltrierte Flüssigkeit enthält das Hauptreaktionsprodukt. Es fällt auf Zusatz von konz. Salzsäure als gelber Niederschlag aus, der mit etwas Salzsäure gewaschen und getrocknet, 12 g wiegt. Diese Substanz ist ein Chlorhydrat. Es wird durch wenig Wasser nicht zersetzt, durch viel Wasser aber sofort in Salzsäure und ein schön rotbraunes Krystallpulver zerlegt. Letztere Verbindung hat nicht nur basischen, sondern auch sauren Charakter. Denn sie wird von Wasser bei Zusatz von etwas Soda mit bräunlicher Farbe gelöst. Essigsäure fällt sie aus dieser Lösung unverändert wieder aus. Kochendes Wasser löst sie schwer. Beim Erkalten krystallisiert sie in rotbraunen Nädelchen, die sich besonders an den Reibungsstrichen des Glasstabs ansetzen. In kaltem Alkohol ist die Substanz unlöslich, in kochendem spurenweise mit rosenroter Farbe, in heißem Aceton, Benzol, Nitrobenzol nicht, in siedendem Methylalkohol sehr wenig löslich. Mit 25prozent. Salzsäure entsteht sofort das gelbe Chlorhydrat. In Wasser suspendiert gibt die Verbindung mit Eisenchlorid eine undefinierbare, schmutzig braune, schwache Färbung, die langsam an Stärke zunimmt, in Alkohol eine grüne Färbung (Nachweis des Hydroxyls). Man kann auch die Anwesenheit einer Aminogruppe im Molekül leicht konstatieren: Man erhält in üblicher Weise eine gelbe, pulvrige Diazoverbindung. Diese kuppelt mit Salicylsäure zu einem braunen Farbstoff. Der Azofarbstoff aus β-Naphtol ist karmoisinrot, aus α-Naphthol prachtvoll blutrot, aus o-Oxychino-

lin rein rot, aus α-Oxynaphtoësäure rot, aus Dimethylanilin und technischem Pyrazolon gelb. Völlig rein gewinnt man die Verbindung, wenn man 5 g ihres Chlorhydrats unter Zusatz von ca. $1^1/_2$ ccm 25prozent. Salzsäure in der gerade ausreichenden Menge kochendem Wasser (ca. 40 ccm) löst und dem Filtrat ca. 150 ccm H_2O zufügt. Aus der klaren Lösung krystallisiert die Substanz aus. Ihre Analyse soll später gemacht werden. Nach ihren Eigenschaften dürfte sie eine Aminooxychinolinsulfonsäure sein.

Über den Mechanismus der Halogenabspaltung mittels aromatischer Amine;

von

Iwan Ostromisslensky und **Pawel Alabjew.**

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Kaiserl. Technischen Hochschule zu Moskau.]

(Vorläufige Mitteilung.)[1])

Über einen neuen Typus der Benzidinumlagerung.

Bekanntlich sind einige aromatische Amine, wie z. B. Anilin, Phenylhydrazin, Pyridin, Chinolin u. dergl., befähigt, aus den verschiedenen Äthylenchloriden, bzw. Äthylenbromiden, keine Halogenwasserstoffsäure, sondern das freie Halogen unter Rückbildung des ursprünglichen Äthylens glatt abzuspalten;[2]) in welcher Weise hier die Amine selbst verändert werden, ist nicht bekannt. Der Mechanismus dieser merkwürdigen Reaktion wurde bis jetzt gar nicht studiert, — wohl deshalb,

---

[1]) Diese erste „vorläufige Mitteilung" ist gleichzeitig auch die letzte: wegen Mangel an Zeit beabsichtigen wir keine weiteren Versuche in diesem Gebiete anzustellen.

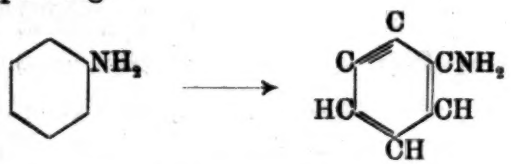
[2]) Die Zusammenstellung der Literatur findet sich in L. Spiros Dissertation: „Vergleichende Untersuchung über das Verhalten von Äthylenchloriden und Äthylenbromiden gegen Pyridin," Zürich 1907, S. 26—31.

weil hier die Umwandlungsprodukte der Amine zum größten Teile verschmiert werden. Nun gelang es uns festzustellen, daß hier die Halogene sich in entsprechende Halogenwasserstoffsäuren quantitativ verwandeln. Hieraus ist der Mechanismus der Reaktion zum Teil wie folgt aufgeklärt worden:

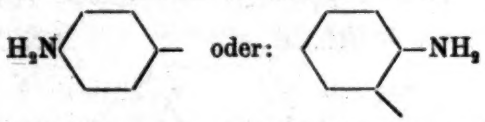
$$n\,RNH_2 + R'CHBrCHBrR'' = 2HBr + RCH:CH.R + \ldots$$

Das Äthylen wird aus dem entsprechenden Chloride, bzw. dem Bromide ohne Veränderung zurückerhalten, — das heißt: zwei Wasserstoffatome, die zur Bildung der Halogenwasserstoffsäure notwendig sind, werden jedenfalls dem Amine selbst entzogen; da andererseits die Reaktion mit tertiären aromatischen Aminen, wie Pyridin und Chinolin, in derselben Weise vor sich geht, so stammen die erwähnten Wasserstoffatome augenscheinlich nicht aus der Amido-, bzw. $NH.NH_2$-Gruppe, sondern aus dem aromatischen Kerne des Amins her.

Die Abspaltung:



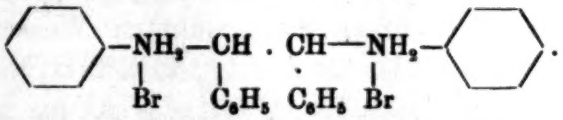
ist unmöglich; hieraus dürfte man den Schluß ziehen, daß die erwähnten Wasserstoffatome sich nicht aus einer, sondern aus zwei Molekülen des betreffenden Amins, und zwar aus ihren aromatischen Kernen abspalten. Es bilden sich also im Verlaufe der Reaktion neben dem entsprechenden freien Äthylen und der Halogenwasserstoffsäure auch die folgenden Aminreste:



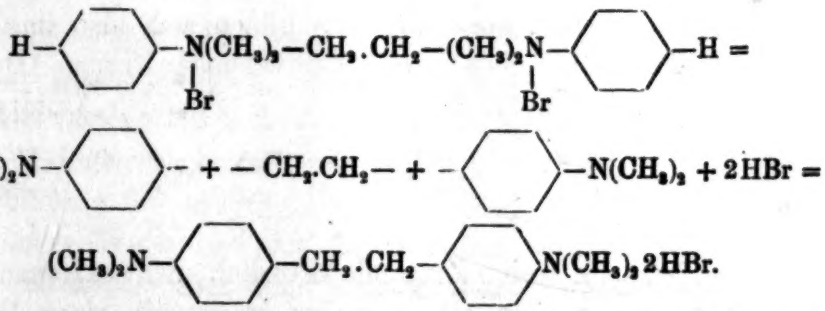
und dergl., die im freien Zustande natürlich nicht existenzfähig sind. Offenbar werden sie entweder in irgend einer Weise umgelagert, bzw. polymerisiert und verharzt, oder aber miteinander unter Bildung des entsprechenden Benzidins oder dergl. vereinigt. Der ganze Vorgang darf somit in folgender Weise veranschaulicht werden:

$$2C_6H_5NH_2 + R'CHBr.CHBrR'' = 2HBr + R'CH:CH.R'' + \underbrace{2-C_6H_4NH_2}_{\text{Umlagerungs-, Polymerisationsprodukte usw.}}$$

Zu demselben Resultate kann man auf einem anderen Wege kommen. Bekanntlich verläuft die Umsetzung der organischen Amine mit Äthylenhalogeniden entweder unter Bildung eines Anlagerungsproduktes (I), oder es findet eine Ersatzreaktion statt (II), oder aber es werden die Halogene, bzw. Halogenwasserstoffsäuren abgespalten (III). In allen drei Fällen ist wahrscheinlich die Anlagerung der Komponenten nur die erste Reaktionsphase.[1]) Es sei das Anilin mit einem Äthylenhalogenide, z. B. mit Stilbenbromid zusammengebracht. In dem Reaktionsprodukte ist — wie die Erfahrung lehrt — zu allererst ein Anlagerungsprodukt zu suchen, und zwar ein quaternäres Ammoniumsalz der folgenden Konstitution:



So gelang es z. B. Hübner, Tölle und Athenstädt[2]) beim schwachen Erwärmen des Dimethylanilins mit Äthylenbromid in kurzer Zeit ein ähnliches Salz zu isolieren. Erwärmt man aber die Reaktionskomponenten (Dimethylanilin und Äthylenbromid) nach Schoop[3]) auf dem Wasserbade ca. 8 Tage lang, so wird das Tetramethyldiamidodiphenylmethan gebildet. Hier geht also eine Benzidinumlagerung glatt vor sich:

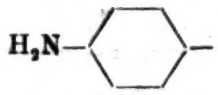


In derselben Weise verläuft die Umsetzung mit einer ganzen Reihe der verschiedenen Äthylenhalogenide, wie z. B. mit $CHBr_2.CHBr_2$, und aromatischen Amine.[4]) Wir sind also wohl berechtigt zu erwarten, daß auch in unserem Falle die

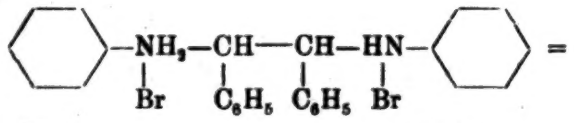
---

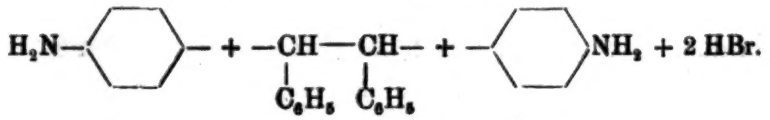
[1]) Vergl. die oben zitierte Dissertation L. Spiro.
[2]) Ann. Chem. 224, 331.
[3]) Ber. 13, 2196. [4]) Ebenda.

Reaktion in derselben Richtung verlaufen würde. Nun existieren nach M. Tichwinsky die Amidophenylreste

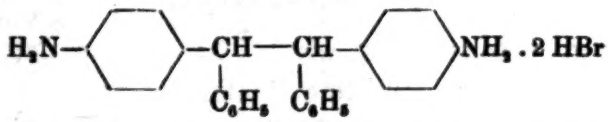


bei Benzidinumlagerung eine kurze Zeit lang im freien Zustande.[1]) Hieraus kommen wir zur folgenden zweiten Phase der Reaktion:





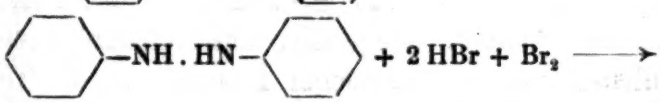
Wir könnten weiter, ähnlich der Reaktion mit Dimethylanilin und Äthylenbromid, auch hier die Bildung eines Diamins der folgenden Konstitution:

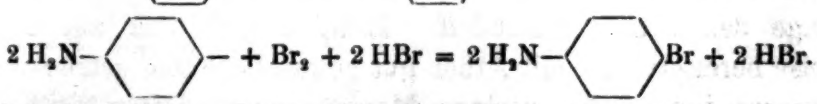


erwarten. Der Versuch zeigt aber, daß Äthylen (Stilben) diesfalls im freien Zustande gebildet wird. Die dritte

---

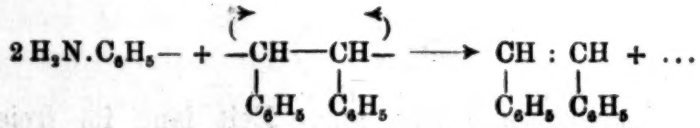
[1]) Bleiben die Arylreste während der Benzidinumlagerung eine Zeitlang im freien Zustande, so kann die Reaktion nach M. Tichwinsky, falls sie in Gegenwart eines mit diesem Reste eine genügende Verwandtschaft aufweisenden Agens vor sich geht, unter geeigneten Bedingungen zu substituierten Anilinen führen. Tatsächlich beobachtete M. Tichwinsky den folgenden sehr interessanten Prozeß:



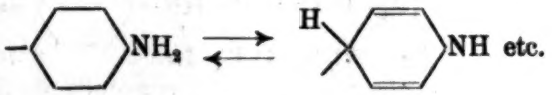


Gleichzeitig bilden sich auch das ortho-Bromanilin und einige andere bromierte Aniline neben Benzidin. M Tichwinsky, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 35, 667, 673 (1903).

Phase des Prozesses darf somit in folgender Weise ausgedrückt werden:



Statt des Benzidins können selbstverständlich die Umlagerungs-, Polymerisations-, bzw. die Verharzungsprodukte des Restes:



sich bilden. Im ganzen stellt die Reaktion einen neuen eigenartigen Typus der Benzidinumlagerung dar.

Experimenteller Teil.

Es ist zu betonen, daß wir bei Abspaltung der Halogene von Äthylenhalogeniden mittels Anilin die Bildung des Benzidins in keinem Falle beobachtet haben; die Base würde ja wegen ihres schwer löslichen Sulfates sehr leicht nachzuweisen sein. Das Entstehen des Diphenylens und dergl. scheint dagegen in einigen Fällen (z. B. bei Umsetzung des Pinoldibromids mit Anilin) nicht ausgeschlossen zu sein.

Es wurde von uns die in der Spiroschen Dissertation beschriebene Umsetzung zwischen Pyridin und Stilbenbromid näher verfolgt. Wir haben diejenige Menge der Halogene zu bestimmen versucht, welche ausgehend vom Stilbenbromid während der Reaktion in den Ionenzustand übergeht.

Kahlbaumsches Stilbendibromid wurde mit wasserfreiem Pyridin lange Zeit auf 100° erwärmt, das dabei gebildete freie Stilben mit Wasser ausgefällt, aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert und in ätherischer Lösung mit der theoretischen Menge des Broms behandelt. Zwar enthält das auf diese Weise bereitete und mit Äther gut gewaschene und getrocknete Präparat immer die geringe Menge unveränderten Stilbens, doch ist diese Beimischung für unsere Zwecke unschädlich. Die Analyse nach Carius ergab:

0,1896 g gaben 0,2034 g AgBr; 0,1208 g gaben 0,1306 g AgBr.

(Die Röhren wurden innerhalb 20 Stunden auf 250°—300° erwärmt.)

$C_{14}H_{12}Br_2$. Ber. Br 47,02 — } Im Mittel 45,78 % Br.
Gef. Br 45,62 45,94 }

I. Versuch: 0,5130 g des Stilbendibromides wurden mit 15 g des über Bariumoxyd entwässerten Pyridins auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 12 Stunden lang erwärmt. Man entfernt dann das Pyridin nebst einer Menge des gebildeten Stilbens mit Wasserdämpfen: die Destillation ist zu unterbrechen, sobald man kein Pyridin im Destillat wahrnimmt. Die zurückbleibende Reaktionsmasse wird mit Wasser zu etwa 200—300 ccm des Gesamtvolumens verdünnt und das Ausgeschiedene nach 24 stündigem Stehenlassen durch ein dreifaches Filter vorsichtig abfiltriert; auf dem Filter bleibt dabei, neben den glänzenden krystallinischen Blättchen des Stilbens, eine verschmierte Masse; hier muß auch das unveränderte Stilbendibromid, das in Wasser unlöslich ist, bleiben. Den Niederschlag wäscht man so lange mit Wasser, bis das Filtrat mit $AgNO_3$ keine Halogenreaktion mehr zeigt. Das vollkommen durchsichtige, etwas gelblich gefärbte Filtrat nebst den Waschwässern wurde zu 500 ccm des Gesamtvolumens mit Wasser verdünnt und mit Silbernitratlösung in der Kälte portionsweise titriert. 200 ccm dieser Lösung gaben 0,1916 g AgBr, entsprechend 0,0815 g des ionisierten Bromes. Hieraus berechnet sich die ganze Menge des bei der Reaktion ionisierten Bromes zu $\frac{0{,}0815 \cdot 500}{200} = 0{,}2037$, während die Menge des Bromes im ursprünglichen in die Reaktion eingeführten Stilbendibromides gleich $\frac{45{,}78 \cdot 0{,}5130}{100} = 0{,}2348$ g ist; d. h. 86,75 % der ursprünglichen, mit organischem Radikale verbundenen Brommenge ist im Verlaufe der Reaktion ionisiert, also in Bromwasserstoffsäure übergegangen. Die Reaktion verläuft somit praktisch quantitativ.

Der II. Versuch ergab ebendasselbe Resultat: 0,5369 g des Stilbenbromides (d. h. $\frac{45{,}78 \cdot 0{,}5369}{100} = 0{,}2458$ g des mit organischem Radikale verbundenen Bromes). 200 ccm der auf dieselbe Weise hergestellten Lösung (500 ccm) gaben in der Kälte: 0,2000 g AgBr, entsprechend 0,0851 g Br. Die erhaltene Gesamtmenge des ionisierten Bromes läßt sich zu $\frac{0{,}0851 \cdot 500}{200} = 0{,}2127$ g berechnen. Somit sind während der Reaktion 86,53 % des mit organischem Radikale verbundenen Bromes (I. Versuch 86,75 %) in Bromwasserstoffsäure übergegangen.

Wollten wir nun annehmen, daß hier die Hauptreaktion unter Bildung der Bromwasserstoffsäure und gleichzeitig der bromierten Pyridine, bzw. anderer mit organischem Radikale

verbundenen Bromderivate vor sich geht[1]), so wäre zu erwarten, daß die Menge des ionisierten Bromes 50% der gesamten Menge nicht übersteigen wird. Es bilden sich also bei der Hauptreaktion außer Bromwasserstoffsäure keine anderen Bromverbindungen. Es sind somit 13% des ursprünglich in die Reaktion[2]) eingeführten Bromes in Molekülen des Stilbenbromids entweder ohne Veränderung geblieben, was ja natürlich zu erwarten wäre, oder diese Brommenge wäre für die Nebenreaktionen verbraucht worden.

Moskau, 1910.

---

[1]) Keines von diesen wurde in der Reaktionsmasse auch nur in Spuren aufgefunden.

[2]) Es sei erwähnt, daß die Versuchsfehler hier die Menge des tatsächlich ionisierten Bromes nur vermindern.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

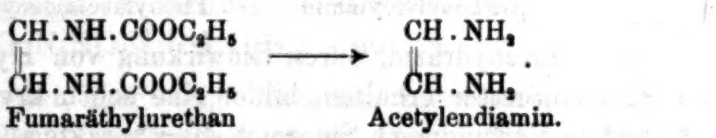
110. Bildung von 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon aus Zimtsäurehydrazid;

von

Ernst Muckermann.

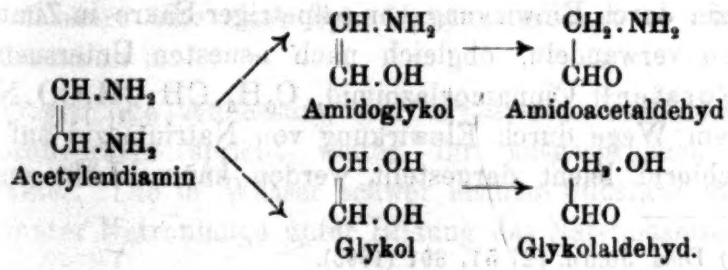
Von ungesättigten Säuren sind die Fumarsäure und Maleinsäure auf die Fähigkeit zur Bildung von Hydraziden untersucht worden. Curtius und Radenhausen[1]) haben durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Fumarsäureester Fumarhydrazid gewonnen. Dieses gab als primäres Hydrazid mit salpetriger Säure in normaler Weise Fumarazid und letzteres mit Alkohol das entsprechende Urethan.

Die Hydrolyse des Fumaräthylurethans durch Mineralsäuren ist bisher noch nicht untersucht worden; man sollte hierbei eigentlich die Entstehung eines ungesättigten Diamins erwarten:



Fumaräthylurethan — Acetylendiamin.

Nun sind aber ungesättigte Amine, in denen die Amidogruppe an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom steht, nicht existenzfähig, so daß man auch hier die Spaltungsprodukte des primär entstandenen Diamins zu erwarten hat im Sinne des Schemas:



[1]) Dies. Journ. [2] **52**, 450 (1895).

Maleinsäure liefert nach den Untersuchungen von Curtius und Foersterling[1]) kein primäres Hydrazid wie Fumarsäure, sondern das sekundäre Maleinhydrazid

$$\begin{matrix} CH.CO.NH \\ \| \quad | \\ CH.CO.NH \end{matrix},$$

das den Charakter einer starken Säure besitzt.

Riedel und Schulz[2]) haben inzwischen das Cinnamenylacrylsäurehydrazid dargestellt.

Weiter sind Hydrazide einbasischer ungesättigter Säuren bisher noch nicht beschrieben worden. Herr Geheimrat Curtius hatte die Güte, mir die Bearbeitung dieses Gebietes zu überlassen. Zunächst habe ich die Zimtsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen. Nach der Curtiusschen Umlagerung der Säureazide konnte man aus Zimtsäure die Bildung von Phenylacetaldehyd, und aus Crotonsäure die Entstehung von Propionaldehyd in folgender Weise erwarten:

$$\underset{\text{Zimtsäureester}}{C_6H_5.CH:CH.COOC_2H_5} \longrightarrow \underset{\text{Zimtsäurehydrazid}}{C_6H_5.CH:CH.CO.NH.NH_2} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{Zimtsäureazid}}{C_6H_5.CH:CH.CO.N_3} \longrightarrow \underset{\text{Cinnamenylcarbaminsäureester}}{C_6H_5.CH:CH.NH.COOC_2H_5} \longrightarrow$$

$$\underset{\beta\text{-Phenylvinylamin}}{C_6H_5.CH:CH.NH_2} \longrightarrow \underset{\text{Phenylacetaldehyd.}}{C_6H_5.CH_2.CHO}$$

Zimtsäurehydrazid, durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Zimtsäureester erhalten, bildet eine schön krystallisierende beständige Verbindung. Sie zeigt die charakteristischen Reaktionen der primären Säurehydrazide und liefert durch Einwirkung von Jod unter Stickstoffentwicklung Zimtsäuredihydrazid

$$C_6H_5.CH:CH.CO.NH:NH.CO.CH:CH.C_6H_5.$$

Wider Erwarten gelingt es in keiner Weise, Zimtsäurehydrazid durch Einwirkung von salpetriger Säure in Zimtsäureazid zu verwandeln, obgleich nach neuesten Untersuchungen von Forster[3]) Cinnamoylazoimid, $C_6H_5.CH:CH.CO.N_3$, auf anderem Wege durch Einwirkung von Natriumazid auf Zimtsäurechlorid leicht dargestellt werden kann. Läßt man auf

---

[1]) Dies. Journ. [2] **51**, 391 (1895).
[2]) Ann. Chem. **367**, 22 (1909).
[3]) Journ. Chem. Soc. **95**, 437.

salzsaures Zimtsäurehydrazid in wäßriger Lösung Natriumnitrit einwirken, so scheidet sich ein hellgelber krystallinischer Körper ab, der bei vorsichtigem Arbeiten unzersetzt aus Alkohol umkrystallisiert werden kann. Beim Kochen mit Natronlauge wird kein Stickstoffwasserstoff abgespalten. Die Analyse der erhaltenen Substanz führte zu der empirischen Formel $C_9H_9O_2N_3$; der Körper enthält also ein Molekül Wasser mehr als das erwartete Azid, $C_9H_7ON_3$, oder besitzt mit anderen Worten die empirische Zusammensetzung eines Nitrosozimtsäurehydrazids, $C_6H_5.CH:CH.CO.N(NO).NH_2$. Die Substanz verhält sich in der Tat wie eine echte Nitrosoverbindung; sie spaltet nämlich mit Essigsäure, ja schon bei längerem Kochen mit Alkohol salpetrige Säure ab und zeigt ferner in ausgezeichneter Weise die Liebermannsche Reaktion. Als Nitrosohydrazid aber müßte die Substanz ein ähnliches Verhalten zeigen wie die Nitrosoverbindungen alkylierter Hydrazine. In der gleichen Weise wie letztere leicht bei der Einwirkung von Säuren unter Wasserabspaltung in Alkylazide übergehen und sich mit Benzaldehyd zu Benzalnitrosohydrazonen[1]) vereinigen, sollte man von Zimsäurehydrazid die Bildung von Zimtsäureazid, $C_6H_5.CH:CH.CO.N_3$, und durch Kondensation mit Benzaldehyd diejenige von Nitroso-Benzalzimtsäurehydrazid, $C_6H_5.CH:CH.CO.N(NO)N:CH.C_6H_5$, erwarten.

Nun liefert aber obige Substanz mit Säuren weder das entsprechende Zimtsäureazid, noch dessen Umwandlungsprodukte, sondern wird, wie später näher ausgeführt, nach ganz anderer Richtung hin zersetzt. Ebensowenig gelingt es, die Verbindung mit Benzaldehyd zu vereinigen; schüttelt man die wäßrige oder verdünnt alkoholische Lösung mit der berechneten Menge Benzaldehyd unter Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure oder einer Spur Natriumcarbonat, so tritt keine Kondensation ein.

Gegen die Auffassung der erhaltenen Verbindung als Nitrosohydrazid spricht weiter ihr ausgesprochen saurer Charakter. Die in Wasser schwer lösliche Substanz wird von verdünnter Natronlauge unter Bildung des Natriumsalzes leicht

[1]) Ber. **33**, 2561 (1900); **33**, 2740 (1900).

aufgenommen und aus der alkalischen Lösung mit Säuren unverändert wieder gefällt.

In gleicher Weise erhält man mit Ammoniak das näher untersuchte, leicht lösliche Ammoniumsalz und hieraus in wäßriger Lösung durch Fällung mit anderen Metallsalzen schwer lösliche Niederschläge, die auch aus der wäßrigen oder alkoholischen Lösung der Substanz selbst ausfallen. Die so entstehenden Salze entsprechen der allgemeinen Formel

$$C_9H_8O_2N_3Me;$$

die Verbindung enthält also ein durch Metalle vertretbares Wasserstoffatom. Besonders charakteristisch ist die Reaktion mit Eisenchlorid, das schon in den verdünntesten Lösungen der Substanz eine violette bis rotbraune Färbung hervorruft.

Ein Nitrosohydrazid müßte endlich als Hydrazid ammoniakalische Silberlösung reduzieren, während die vorliegende Verbindung selbst beim Aufkochen keine Reduktionserscheinungen hervorruft.

Alle diese Beobachtungen weisen darauf hin, daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Zimtsäurehydrazid keine Nitrosoverbindung entstanden sein kann.

Knorr[1]) hat bereits aus Zimtsäure oder Zimtsäureester und Phenylhydrazin 1,5-Diphenyl-3-pyrazolon erhalten, welch letzteres unter Austritt von Wasserstoff aus dem zunächst entstehenden Phenylhydrazid hervorgeht, während v. Rothenburg[2]) durch Erwärmen von Acrylsäure und Hydrazinhydrat Pyrazolidon gewann.

Die Analysen des von mir bei der Gewinnung von salpetriger Säure auf Zimtsäurehydrazid erhaltenen Körpers $C_9H_9O_2N_3$ besagen, daß ein Wasserstoffatom durch NO zwar ersetzt worden, sonst aber kein Wasserstoff bei der Reaktion verloren gegangen ist.

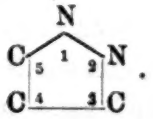
Wenn die erhaltene Substanz $C_9H_9O_2N_3$ unter Ringschließung entstanden ist, also die Nitrosoverbindung eines ringförmig geschlossenen Körpers darstellt, so muß entsprechend obiger Umlagerung des Acrylsäurehydrazids von v. Rothenburg ein Pyrazolidon vorliegen. Und zwar wäre der erhaltene Körper als ein Nitroso-phenyl-pyrazolidon aufzufassen.

---

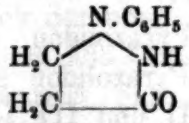
[1]) Ber. 20, 1107 (1887).

[2]) Ber. 26, 2972 (1893); dies. Journ. [2] 51, 72 (1895).

Ich bediene mich im Nachstehenden zur Bezeichnung der Pyrazolidone und Pyrazolone des von Knorr[1]) benutzten Schemas

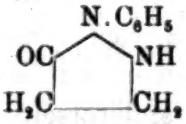


Während nach früheren Untersuchungen zwei isomere voneinander verschiedene 1-Phenylpyrazolidone existieren,



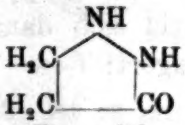
1-Phenyl-3-pyrazolidon

verschieden von



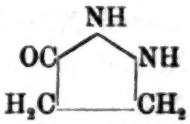
1-Phenyl-5-pyrazolidon,

kennt man das unsubstituierte einfache Pyrazolidon in Übereinstimmung mit der Theorie nur in einer einzigen Modifikation, da die beiden Formeln miteinander identisch sind:



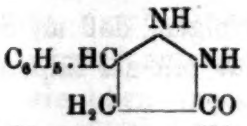
3-Pyrazolidon

identisch mit



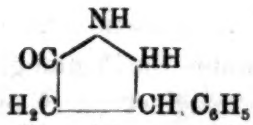
5-Pyrazolidon.

Auch bei der Substitution von Methylenwasserstoffatomen ist nur eine Form möglich, da



5-Phenyl-3-pyrazolidon

identisch mit



3-Phenyl-5-pyrazolidon

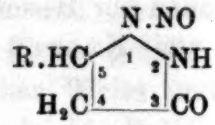
ist. Es ist also in diesem Falle gleichgültig, mit welchem der beiden Stickstoffatome man die Nummerierung beginnt, während dieselbe bei den aus Phenylhydrazinen gewonnenen Pyrazolidonen bzw. Pyrazolonen durch Knorr als strukturchemisch verschieden bestimmt ist.

Die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Zimtsäurehydrazid gewonnene Substanz wäre als Nitrosoderivat eines 5-Phenyl-3-pyrazolidons oder 3-Phenyl-5-pyrazolidons aufzufassen.

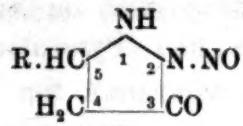
A priori kommen für ein N-Nitroso-phenylpyrazolidon vier Formeln in Betracht.

---

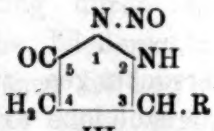
[1]) Ber. 25, 760 (1892).



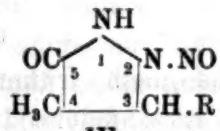
I.



II.



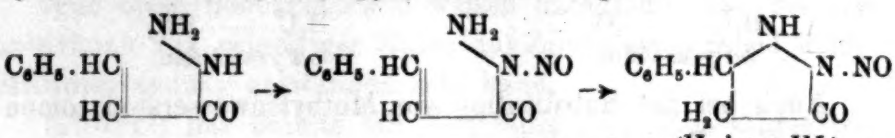
III.



IV.

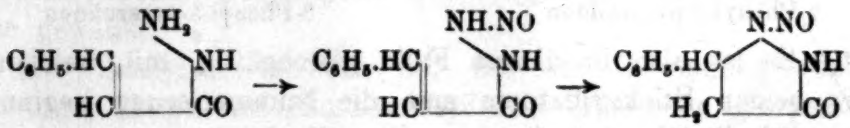
von denen sich I und II von einem 3-Pyrazolidon, III und IV von einem mit diesen identischen 5-Pyrazolidon ableiten, während andererseits I und IV, sowie II und III identisch sein müßten.

Man sollte annehmen, daß, wenn durch die Einwirkung der salpetrigen Säure in das Zimtsäurehydrazid eine Nitrosogruppe eintritt, das Wasserstoffatom der Imidogruppe ersetzt wird und dieses Nitroso-Zimtsäurehydrazid sich dann in das cyclische Nitroso-phenyl-pyrazolidon umlagert:



(II. bzw. III.)

Die Reaktion kann aber auch so erfolgen, daß an Stelle der Imido- die Amidogruppe des Hydrazids mit der salpetrigen Säure reagiert im Sinne des Schemas:



(I. bzw. IV.)

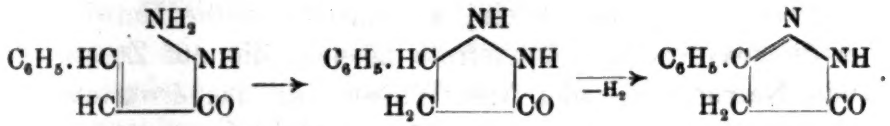
Dies scheint in der Tat der Fall zu sein. Hierbei tritt also zunächst die Nitrosogruppe statt an das sekundäre an das primäre Stickstoffatom des Hydrazinrestes.

Nach früheren Untersuchungen zeigen 1-Phenyl-3-pyrazolidone saure Eigenschaften unter dem acidifizierenden Einfluß des Carbonyls auf die benachbarte Imidogruppe, 1-Phenyl-5-pyrazolidone sind dagegen infolge der größeren Entfernung der beiden Gruppen basisch.

Das von mir erhaltene Nitrosopyrazolidon besitzt nach dem vorigen ausgesprochen sauren Charakter und würde so-

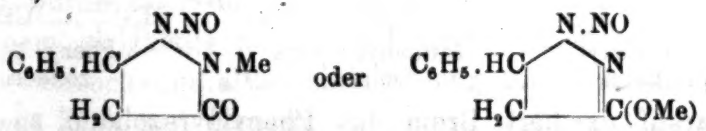
mit gleichfalls die Atomgruppierung —CO—NH— (I bzw. IV) aufweisen, wobei die an Stelle von Phenyl eingetretene Nitrosogruppe die saure Natur des Körpers noch erhöht. Die Auffassung als 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon im Sinne von I steht also auch im Einklang mit der Formulierung des von Knorr aus Zimtsäure oder Zimtsäureester und Phenylhydrazin gewonnenen, um 2 Atome Wasserstoff ärmeren 1,5-Diphenyl-3-pyrazolons.

Nach der oben beschriebenen Bildung von 1,5-Diphenyl-3-pyrazolon aus Cinnamylphenylhydrazin durch Erhitzen sollte man erwarten, daß auch Zimtsäurehydrazid unter dieser Bedingung Ringschluß erleidet und so entweder durch einfache Umlagerung ein Phenylpyrazolidon oder unter gleichzeitiger Wasserstoffabspaltung ein Phenylpyrazolon entstehen läßt:



Bisher ist es mir aber nicht gelungen, auf diesem Wege das Zimtsäurehydrazid in ein Pyrazolderivat überzuführen, während durch salpetrige Säure so äußerst leicht Ringschluß erfolgt.

Das durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Zimtsäurehydrazid entstehende 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon besitzt, wie oben angegeben, den Charakter einer einbasischen Säure; für die Metallsalze kommen folgende Formeln in Betracht,



von denen die erste als Keto-, die zweite als Enolformel zu bezeichnen ist.

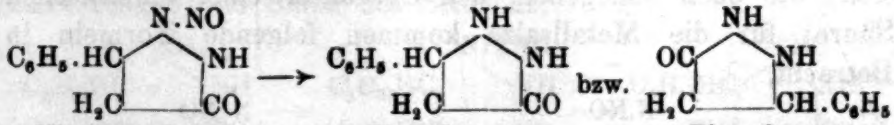
Das nahezu farblose, leicht lösliche Ammoniumsalz und das am Licht relativ beständige Silbersalz sind krystallwasserfrei; gleich letzterem sind das schneeweiße Bariumsalz und das blaugrüne Kupfersalz in Wasser schwer löslich, dieses enthält zwei, jenes ein Molekül Krystallwasser.

Durch Umsetzung des Silbersalzes mit Jodäthyl wurde 1-Nitroso-2-äthyl-5-phenyl-3-pyrazolidon erhalten.

Durch Oxydation gehen bekanntlich Pyrazolidone unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen leicht in die entsprechenden Pyrazolone über. Durch Einwirkung von Brom in Eisessiglösung unter gelindem Erwärmen fiel ein hellgelbes Kristallpulver aus, das beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol neben derben, goldgelben Prismen von 197° Smp. farblose Krystallflitter von 74° – 75° Smp. lieferte. Erstere erwiesen sich als identisch mit dem von v. Rothenburg als 4-Dibrom-3-phenyl-5-pyrazolon beschriebenen Körper, während letztere bromfrei waren und wahrscheinlich das ebenfalls schon von v. Rothenburg[1]) erhaltene Diacetylderivat desselben Phenylpyrazolons darstellten.

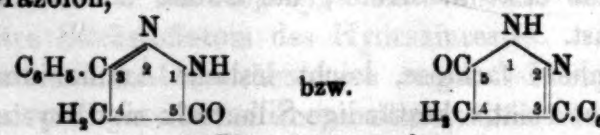
Suspendiert man dagegen das Nitrosoderivat in kaltem Eisessig und trägt langsam unter guter Kühlung überschüssiges Brom in Eisessiglösung ein, so entsteht unter Entwicklung von Stickoxyden eine dunkelrote Lösung, die auf Zusatz von etwas Natronlauge oder viel Wasser nur das erwartete Dibromphenylpyrazolon vom Smp. 198° abscheidet.

Bei der Bildung von Dibromphenylpyrazolon geht also 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon zunächst unter Abspaltung der Nitrosogruppe in ein Phenylpyrazolidon über, das zwei freie Imidogruppen enthält und darum nach der auf Seite 517 gegebenen Ausführung ebensogut als 5-Phenyl-3-pyrazolidon bezeichnet werden kann:



1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon — 5-Phenyl-3-pyrazolidon — 3-Phenyl 5-pyrazolidon.

Darauf oxydiert Brom das Phenylpyrazolidon zu einem Phenylpyrazolon,



3-Phenyl-5-pyrazolon,

das nunmehr eindeutig als 3-Phenyl-5-pyrazolon zu bezeichnen ist, da nach der von Knorr[2]) eingeführten Nomenklatur bei

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 228 (1894); 52, 31 (1895).
[2]) Ann. Chem. 238, 144 (1887).

den Pyrazolonen die Bezifferung der Ringatome mit demjenigen Stickstoffatom beginnt, das den Phenylrest trägt oder als freie Imidogruppe im Ring enthalten ist.

Mit weiterem Brom liefert endlich das 3-Phenyl-5-pyrazolon unter Substitution der beiden Methylenwasserstoffatome das entsprechende Dibromderivat, 3-Phenyl-4,4-dibrom-5-pyrazolon.

3-Phenylpyrazolon ist bereits von v. Rothenburg[1]) näher untersucht worden. Dasselbe wurde zuerst von Curtius und Thun[2]) bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoylessigester erhalten und geht nach v. Rothenburg[3]) mit Brom in Eisessiglösung in 4-Dibrom-3-phenylpyrazolon über, das aber nach seiner Angabe bei 189° schmilzt, während ich 198° fand.[4])

Das 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon nach dem üblichen Verfahren mit Eisenchlorid in ein Nitrosopyrazolon überzuführen, gelang nicht. Auch andere Oxydationsmittel gaben gleich negative Resultate.

Erhitzt man Nitrosophenylpyrazolidon mit Benzaldehyd, so bildet sich unter Entweichen von Wasser und Stickoxyd eine rotbraune Masse, die beim Erkalten erstarrt. Es gelang aber nicht, durch Umkrystallisieren daraus ein einheitliches Produkt zu erhalten.

Versuche, das 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon zu reduzieren, wurden in alkalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff sowohl in der Kälte, wie in der Wärme ausgeführt. In beiden Fällen wurde aber die Substanz unverändert zurückerhalten. Zu einem gleichfalls negativen Ergebnis führten weitere Reduktionsversuche in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam oder mit Zink und Eisessig.

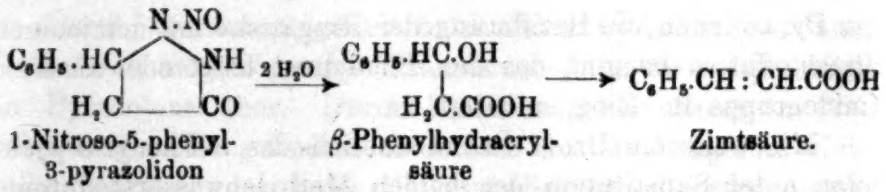
Die Einwirkung von Mineralsäuren auf 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon nimmt je nach den Bedingungen verschiedenen Verlauf. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure geht die Substanz unter heftiger Gasentwicklung rasch in Lösung, aus der sich bald Zimtsäure in glänzenden Blättchen ausscheidet:

---

[1]) Dies. Journ. [2] **51**, 61 (1895); **52**, 23 (1895).

[2]) Das. **50**, 515 (1894). [3]) Das. **52**, 32 (1895).

[4]) Vermutlich dürfte dieser irrtümlichen Angabe von v. Rothenburg ein Druckfehler zugrunde liegen.



1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon — β-Phenylhydracrylsäure — Zimtsäure.

Hierbei wird also der Pyrazolidonring völlig zerstört.

Auch in kalter konzentrierter Salzsäure löst sich die Substanz sehr bald auf, aber nach wenigen Augenblicken beginnt unter langandauernder Gasentwicklung aus der gelbroten Flüssigkeit ein hellgelber Körper auszufallen von 114°—116° Smp. Das entweichende Gas erwies sich bei der Untersuchung als ein Gemenge von Stickstoff, Stickoxyd und Spuren von Kohlendioxyd. Nach den Analysen enthält der obige Körper vom Smp. 114°—116° ca. 2% N neben 16—17% Cl. Bei erneuter Behandlung mit konzentrierter Salzsäure nimmt der Stickstoffgehalt nur wenig ab.

Das erhaltene Produkt ist jedenfalls β-Chlorhydrozimtsäure, die in reinem Zustand 19,2% Cl enthält und nach Glaser[1]) bei 126° schmilzt; der etwas niedrigere Smp. 114° bis 116° und der geringe N-Gehalt beruhen wahrscheinlich auf einer geringen Beimengung unveränderten Pyrazolidons bzw. Pyrazolons. Die Reaktion ist so zu erklären, daß die nach dem obigen intermediär anzunehmende β-Phenylhydracrylsäure beim Stehen mit konzentrierter Salzsäure in β-Chlorhydrozimtsäure übergeht:

$$C_6H_5.CH(OH).CH_2.COOH \longrightarrow C_6H_5.CHCl.CH_2.COOH.$$

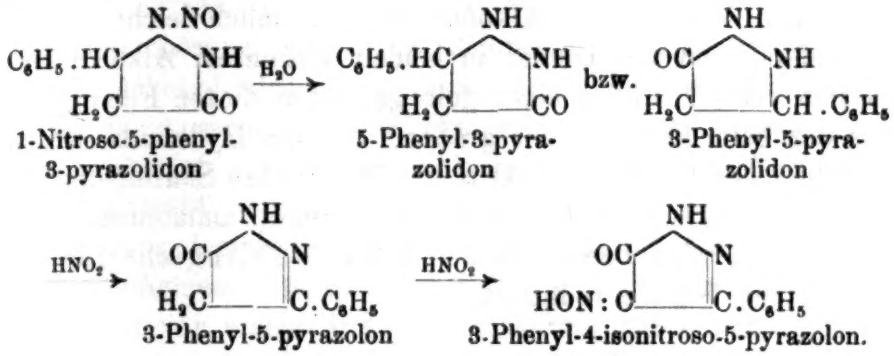
Eine besonders interessante Umwandlung erfährt 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon bei kurzem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Auch hier geht die Substanz unter lebhafter Entwicklung von Stickstoff und Stickoxyd mit gelbroter Farbe in Lösung, wird also offenbar größtenteils in der angegebenen Weise zersetzt, beim Abkühlen aber scheidet sich eine kleine Menge eines hellroten Körpers ab, der nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 179° schmolz und sich als in jeder Weise identisch erwies mit dem bereits von v. Rothenburg[2]) beschriebenen 4-Isonitroso-3-phenylpyrazolon.

---

[1]) Ann. Chem. **147**, 95 (1868).

[2]) Dies. Journ. [2] **51**, 610 (1895); **52**, 27 (1895).

Bei dieser merkwürdigen Reaktion wandert also die Nitrosogruppe vom Stickstoff zum Kohlenstoff unter gleichzeitigem Übergang einer echten Nitroso- in eine Isonitrosoverbindung. Der Reaktionsverlauf ist jedenfalls folgendermaßen zu erklären: zunächst wird die Nitrosogruppe hydrolytisch abgespalten, ein Teil der so entstehenden salpetrigen Säure oxydiert darauf in derselben Weise wie früher[1]) bei der Einwirkung von Brom näher beschrieben das 3-Pyrazolidon zu einem 5-Pyrazolon, welch letzteres endlich durch weitere Einwirkung von salpetriger Säure in normaler Weise in ein 4-Isonitroso-3-phenyl-5-pyrazolon übergeht:



1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon — 5-Phenyl-3-pyrazolidon — 3-Phenyl-5-pyrazolidon

3-Phenyl-5-pyrazolon — 3-Phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolon.

Experimentelles.

Zimtsäurehydrazid, $C_6H_5.CH:CH.CO.NH.NH_2$.

100 g Zimtsäureester werden in einem Erlenmeyerkolben mit 60 g absolutem Alkohol und 30 g Hydrazinhydrat versetzt. Es tritt eine kaum merkbare Reaktion ein, nur färbt sich die klare Mischung vorübergehend gelb. Nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler wird ein Teil des Alkohols abdestilliert. Aus dem dickflüssigen Reaktionsprodukt fallen nach dem Erkalten bei längerem Stehen weiße, filzige, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus, die beim Abkühlen im Kältegemisch sich rasch vermehren und den ganzen Inhalt des Kolbens durchsetzen. Die Krystallmasse wird abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol gewaschen. Durch Einengen der Mutterlaugen erhält man noch eine zweite und dritte Krystallisation, so daß die Ausbeute an Rohprodukt

[1]) Siehe S. 520.

im Durchschnitt 48—50 g beträgt, entsprechend 52,1—54,3 % der Theorie. Der Körper, aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt bei 101°.

0,1610 g Substanz gaben 0,3950 g CO_2 und 0,0927 g H_2O.
0,1730 g Substanz gaben 0,4229 g CO_2 und 0,1001 g H_2O.
0,1327 g Substanz gaben 20,4 ccm N bei 18° und 753 mm.
0,1858 g Substanz gaben 28,4 ccm N bei 19° und 756 mm.

	Berechnet für $C_9H_{10}ON_2$ (162):	Gefunden:	
C	66,77	66,91	66,66 %
H	6,17	6,39	6,42 „
N	17,28	17,59	17,47 „.

Zimtsäurehydrazid ist schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, besonders beim Erwärmen; in heißem absolutem Alkohol löst es sich etwa 1 : 1,5 zu einer gelb gefärbten dicken Flüssigkeit, aus der beim Erkalten der größere Teil des Hydrazids wieder ausfällt. Die Substanz wirkt in der für primäre Säurehydrazide charakteristischen Weise stark reduzierend; ammoniakalische Silberlösung wird bereits in der Kälte, Fehlingsche Lösung erst in der Wärme reduziert.

Zimtsäuredihydrazid,
$C_6H_5.CH:CH.CO.NH:NH.CO.CH:CH.C_6H_5$.

Versetzt man eine absolut-alkoholische Lösung des Hydrazids mit einer alkoholischen Jodlösung, so verschwindet die braune Farbe unter Stickstoffentwicklung zuerst sehr bald; dann aber bedarf es hierzu gelinden Erhitzens auf dem Wasserbade. Fährt man mit dem Zusatz der Jodlösung fort, bis die Flüssigkeit auch in der Wärme eine schwach rotbraune Farbe behält, so krystallisieren nach mehrtägigem Stehen kleine, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus, die sich als Zimtsäuredihydrazid erweisen. Die Substanz schmilzt unscharf bei 247°—248°. Die Ausbeute ist gering; aus 3 g primärem Hydrazid werden etwa 0,3 g Dihydrazid gewonnen.

0,1195 g Substanz gaben 10,5 ccm N bei 22° und 756 mm.
0,1443 g Substanz gaben 12,3 ccm N bei 18° und 757 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_2N_2$ (292):	Gefunden:	
N	9,58	9,89	9,80 %.

Man versuchte, das Dihydrazid auf anderem Wege in besserer Ausbeute zu erhalten. Molekulare Mengen Zimt-

säurehydrazid und Zimtsäureester wurden für sich oder in alkoholischer Lösung eine Zeitlang auf dem Wasserbade erhitzt. Stets wurde das unveränderte Hydrazid zurückgewonnen.

Erhitzte man Zimtsäurehydrazid und Zimtsäureester im Rohr 4—5 Stunden lang auf 150°, so erhielt man nach dem Erkalten eine hellgelbe Krystallmasse, die von Nadeln, zu Büscheln vereinigt, durchsetzt war. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, fiel auch hier das Hydrazid von 101° Smp. wieder aus.

Salzsaures Zimtsäurehydrazid, $C_6H_5.CH:CH.CO.NH.NH_2$, HCl.

Eine Lösung von 20 g Zimtsäurehydrazid in 30 ccm heißem Alkohol wird durch Eiswasser schnell abgekühlt und, sobald die Ausscheidung des Hydrazids beginnt, werden etwa 75 ccm absolut alkoholischer Salzsäure hinzugefügt. Die klare Mischung trübt sich schon nach kurzer Zeit unter allmählicher Abscheidung kleiner Krystalle des gebildeten Chlorhydrates. Nach eintägigem Stehen des Kolbens in Eiswasser ist die Flüssigkeit von einem dicken Krystallbrei durchsetzt. Dieser wird abgesaugt und mit wenig alkoholischer Salzsäure gewaschen. 20 g Hydrazid liefern im Durchschnitt 22—23 g salzsaures Salz, entsprechend einer Ausbeute von 89,7—93,8% der Theorie.

0,1429 g Substanz gaben 17,9 ccm N bei 19° und 758 mm.
0,1748 g Substanz gaben mit Silbernitrat gefällt 0,1280 g AgCl.
0,1790 g Substanz gaben mit Silbernitrat gefällt 0,1320 g AgCl.

	Berechnet für $C_9H_{11}ON_2Cl$ (198,5):	Gefunden:	
N	14,10	14,36	— %
Cl	17,88	18,10	18,21 „ .

Salzsaures Zimtsäurehydrazid färbt sich gegen 190° gelb und schmilzt bei 201° unter Aufschäumen. Von Wasser wird das Salz spielend aufgenommen; in Alkohol und Äther schwer löslich. Der schneeweiße Körper hält sich längere Zeit unverändert.

Benzal-Zimtsäurehydrazid, $C_6H_5.CH:CH.CO.NH.N:CH.C_6H_5$.

1,6 g Zimtsäurehydrazid werden in 25 ccm absolutem Alkohol unter gelindem Erwärmen gelöst, etwa 50 ccm Wasser

bis zur eben eintretenden Trübung und darauf 1,0 g Benzaldehyd hinzugefügt. Nach dem Ansäuern mit einer Spur verdünnter Schwefelsäure und kräftigem Schütteln fällt das Kondensationsprodukt allmählich in hellgelben Flocken aus. Die Substanz wird nach eintägigem Stehen abgesaugt. Das Rohprodukt sintert gegen 170° und schmilzt bei 180°; nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol der gleiche Schmelzpunkt. Ausbeute 1,8 g.

In Alkohol ist die Verbindung ziemlich leicht löslich, wenig löslich in Äther, nahezu unlöslich in Wasser.

0,1419 g Substanz gaben 14,2 ccm N bei 17° und 750 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}ON_2$ (250):	Gefunden:
N	11,20	11,47 %.

Aceton-Zimtsäurehydrazid, $C_6H_5.CH:CH.CO.NH.N:C(CH_3)_2$.

1 g Zimtsäurehydrazid wurde in 10 ccm Aceton gelöst und die klare Lösung in einer Glasschale zuerst durch Stehen an der Luft, dann im Vakuum völlig eingedunstet. An der Wandung der Schale schieden sich hierbei kleine strahlig gruppierte Krystalle ab, die bei 127° schmolzen. Ausbeute 1,1 g.

Beim Liegen an der Luft wird die Substanz feucht und schmierig und zerfließt nach einiger Zeit.

In Alkohol ist das Kondensationsprodukt spielend löslich, in Äther nahezu unlöslich, mit Wasser bildet es eine trübe Lösung.

0,1630 g Substanz gaben 20,1 ccm N bei 19° und 750 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}ON_2$ (202):	Gefunden:
N	13,86	13,98 %.

Acetessigester-Zimtsäurehydrazid,

$$C_6H_5.CH:CH.CO.NH.N:C\begin{cases}CH_3\\CH_2.COOC_2H_5\end{cases}.$$

4 g Zimtsäurehydrazid wurden in einem Erlenmeyerkölbchen in 25 g Acetessigester suspendiert und die Mischung auf dem Wasserbade erwärmt. Es trat bald Lösung ein und nach etwa 20 Minuten wurde das Kölbchen bei Seite gestellt. Nach etlichen Stunden begann die Ausscheidung von derben Prismen, die sich im Laufe der nächsten Tage noch beträcht-

lich vermehrten. Nach dem Absaugen und Waschen mit wenig verdünntem Alkohol war die Substanz analysenrein.

0,1723 g Substanz gaben 15,8 ccm N bei 20° und 751 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{18}O_3N_2$ (274):	Gefunden:
N	10,22	10,36 %.

Acetessigester-Zimtsäurehydrazid ist in Wasser unlöslich, in organischen Solventien leicht löslich und schmilzt bei 125° bis 126°.

Benzoyl-Zimtsäurehydrazid, $C_6H_5.CH:CH.CO.NH.NH.CO.C_6H_5$.

Eine Lösung von 1,6 g Zimtsäurehydrazid in 10 ccm absolutem Alkohol wurde mit Wasser, etwa 40 ccm, bis zur eben eintretenden Trübung versetzt, darauf 1,4 g Benzoylchlorid tropfenweise eingetragen und so viel Natronlauge, daß nach kräftigem Umschütteln die Flüssigkeit noch deutlich alkalisch reagierte. Die entstehende krümlige Masse wurde nach einigen Stunden abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute: 1,5 g.

Das Rohprodukt wurde in siedendem Alkohol gelöst; beim Erkalten schied sich die Substanz fast vollständig wieder ab in hellgelben, filzigen Nadeln. Benzoylzimtsäurehydrazid zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern sintert erst bei 150° und schmilzt bei 158°—159°.

0,1445 g Substanz gaben 13,2 ccm N bei 16° und 755 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_2$ (266):	Gefunden:
N	10,52	10,58 %.

Cinnamylsemicarbazid, $C_6H_5.CH:CH.CO.NH.NH.CO.NH_2$.

Eine Lösung von 2,5 g salzsaurem Zimtsäurehydrazid in 15 ccm Wasser wird mit einer Auflösung von 1,0 g cyansaurem Kalium in 5 ccm Wasser versetzt. Beim Umschütteln tritt für einen Moment eine milchige Trübung auf, dann aber scheidet sich ein dicker Krystallbrei ab. Aus Wasser umkrystallisiert, erhält man die Verbindung in farblosen Blättchen, aus Alkohol in feinen Nadeln. Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich.

0,1407 g Substanz gaben 24,6 ccm N bei 18° und 752 mm.
0,1644 g Substanz gaben 29,8 ccm N bei 20° und 747 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2N_3$ (205):		Gefunden:
N	20,48	19,98 20,37 %.

Cinnamylsemicarbazid ist in Alkohol und heißem Wasser leicht löslich. Der Schmelzpunkt ist unscharf; bei 156° sintert die Substanz, schmilzt aber erst bei 161°—162°.

Cinnamylphenylthiosemicarbazid, $C_6H_5.CH:CH.CO.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$.

2 g Zimtsäurehydrazid werden in 10 ccm Alkohol gelöst und 1,5 g Phenylsenföl, mit 5 ccm Alkohol verdünnt, zugesetzt. Die Mischung erwärmt sich gelinde. Nach kurzer Zeit fallen kleine Krystalle aus, die am nächsten Tag die ganze Flüssigkeit durchsetzen. An Rohprodukt erhielt man eine Ausbeute von 3,2 g, die aus 30 ccm Alkohol umkrystallisiert wurden. Die Menge der reinen Verbindung betrug 2,8 g; Smp. 146°.

0,1531 g Substanz gaben 19,6 ccm N bei 19° und 740 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}ON_3S$ (297):		Gefunden:
N	14,14	14,32 %.

Die Substanz ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Alkohol. In Äther ist die Verbindung nahezu unlöslich.

Versuche zur Darstellung von Zimtsäureazid.

I. 5 g salzsaures Zimtsäurehydrazid wurden in 10 ccm Wasser gelöst, mit etwa 100 ccm Äther überschüttet und die Lösung in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz abgekühlt. Darauf wurde eine Lösung von 2 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser allmählich aus einem Tropftrichter hinzugegeben. Es trat keine besonders lebhafte Reaktion ein, auch der Geruch nach Stickstoffwasserstoff war kaum bemerkbar; aber schon der erste Tropfen der Nitritlösung verursachte in der wäßrigen Lösung eine Trübung, die beim Umschütteln wieder verschwand. Erst nach Zugabe von etwa einem Drittel der Natriumnitritlösung blieb die milchige Trübung bestehen, und alsbald fiel ein hellgelbes feinkrystallinisches Pulver aus. Als die Reaktion beendet, wurde der Äther, der schwach gelb gefärbt war, von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt und letztere nochmals mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden durch ein trockenes Doppelfilter filtriert und ein Teil im Vakuum, der andere an freier Luft verdunstet.

In beiden Fällen hinterblieb eine geringe Menge feiner Krystalle, die sich bald braunrot färbten. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrannte die Substanz ruhig. In verdünnter Natronlauge löste sich der Körper bereits in der Kälte mit schwach gelber Farbe auf; verdünnte Schwefelsäure rief wieder eine Trübung hervor. Um eventuell entstandenen

Stickstoffwasserstoff nachzuweisen, wurde ein Teil der schwefelsauren Lösung abdestilliert. Das Destillat gab mit Silbernitrat keinen Niederschlag von Stickstoffsilber.

Der aus der wäßrigen Lösung abgeschiedene gelbe Körper wurde abgesaugt und getrocknet. Die Ausbeute betrug 3,1 g. Auf dem Platinblech verbrannte er mit rußender Flamme; im Capillarrohr erhitzt, färbte sich die Substanz bei 115° gelb und schmolz bei 127°—128° unter Zersetzung. In verdünnter Natronlauge oder Ammoniak löste sie sich bereits in der Kälte und fiel auf Zusatz von Säuren unverändert wieder aus.

Zwei in gleicher Weise ausgeführte Versuche ergaben dasselbe Resultat, aber wechselnde Ausbeute an dem zuletzt beschriebenen Körper.

II. 5 g Zimtsäurehydrazid wurden durch gelindes Erwärmen in 30 ccm Wasser gelöst, eine Lösung von 2,3 g Natriumnitrit (etwas mehr als die berechnete Menge) in 200 ccm Wasser zugesetzt, die Mischung mit Äther überschichtet und in Eiswasser gekühlt. Darauf ließ man tropfenweise verdünnte Salzsäure zufließen, bis Jodkaliumstärkepapier gebläut wurde, und verfuhr im übrigen in gleicher Weise wie unter I.

Ein Teil der ätherischen Auszüge, die intensiver gefärbt waren, lieferte beim Verdunsten auch hier eine geringe Menge der oben beschriebenen Substanz. Der andere Teil der ätherischen Lösung wurde mit 5 g frisch destilliertem Anilin versetzt; aber auch durch längeres Stehenlassen des Mischung konnte ein fester Körper nicht gewonnen werden.

Aus der wäßrigen Flüssigkeit war auch hier dieselbe hellgelbe Substanz vom Smp. 127°—128° ausgefallen von den unter I. beschriebenen Eigenschaften.

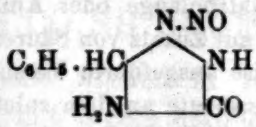
III. Ebensowenig gelang es, nach dem Verfahren von A. Windaus und Vogt[1]) unter Ersatz des Natriumnitrits durch Amylnitrit die Bereitung und Zersetzung des Zimtsäureazids in einer Portion vorzunehmen. 4,8 g Zimtsäurehydrazid (3 Mol.) wurden in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit 3,5 g reinem Amylnitrit versetzt und zu der Lösung 1,09 g Salzsäure in absolut-alkoholischer Lösung auf einmal zugegeben. Es trat eine heftige Reaktion ein, die durch Abkühlen in Eiswasser gemäßigt wurde. Nach Verlauf von etwa 3 Stunden war die Mischung zu einem dicken, fein krystallinischen Brei erstarrt. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Substanz unter lebhafter Gasentwicklung mit dunkelroter Farbe in Lösung ging; der entweichende Stickstoff enthielt Stickoxyd beigemengt, da sich das Gas beim Zusammentreffen mit der Luft rot färbte. Das Erhitzen auf dem Wasserbade wurde noch etwa 6 Stunden lang fortgesetzt und am nächsten Tage die klare Lösung auf ein Drittel des Volumens eingedampft. Der dickflüssige rotbraune Rückstand erstarrte im Vakuumexsiccator bald zu einer schmierigen Krystallmasse. Zur Prüfung auf das erwartete Cinnamenylurethan[2]) wurde der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure destilliert;

[1]) Ber. **40**, 3691 (1907).

[2]) Thiele u. Pickard, Ann. Chem. **309**, 197 (1899).

in dem Destillat schieden sich einige ölige Tropfen ab, die wahrscheinlich aus Amylalkohol bestanden; mit essigsaurem Phenylhydrazin trat keine Kondensation ein. Phenylacetaldehyd, der bei der Spaltung des Urethans hätte entstehen müssen, war somit im Destillat nicht vorhanden.

1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon,



5 g salzsaures Zimtsäurehydrazid werden in 50 ccm Wasser gelöst und in Eiswasser gekühlt; darauf läßt man tropfenweise unter Umschütteln eine Lösung von 1,8 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser zufließen. Auf Zusatz des ersten Tropfens der Nitritlösung entsteht eine Trübung, die aber sofort verschwindet. Erst nachdem etwa ein Drittel des Natriumnitrits zugegeben, beginnt die Abscheidung eines hellgelben Körpers. Nach dem Absaugen, Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther und nachherigem Trocknen im Vakuumexsiccator zeigt die Substanz dieselben chemischen und physikalischen Eigenschaften wie die bei den Diazotierungsversuchen unter I. und II. erhaltene. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 4,3—4,5 g Rohprodukt. Auf dem Platinblech verbrennt der Körper mit rußender Famme, im Capillarrohr erhitzt wird er gegen 115° gelb und schmilzt bei 127°—128° unter Zersetzung. Schon in verdünntem Ammoniak oder verdünnter Natronlauge ist die Verbindung in der Kälte spielend löslich und fällt beim Ansäuern mit Salzsäure oder Schwefelsäure unverändert aus. Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich.

Die Analysen des Rohproduktes beim Diazotierungsversuch und der letzteren Substanz, aus Alkohol umkrystallisiert, ergaben:

I. 0,1637 g Substanz gaben 0,3465 g CO_2 und 0,0749 g H_2O.
0,1171 g Substanz gaben 22,4 ccm N bei 17° und 755 mm.

II. 0,2100 g Substanz gaben 0,4390 g CO_2 und 0,0913 g H_2O.
0,1440 g Substanz gaben 27,1 ccm N bei 19° und 750 mm.

III. 0,1705 g Substanz gaben 0,3554 g CO_2 und 0,0645 g H_2O.
0,1582 g Substanz gaben 29,8 ccm N bei 17° und 758 mm.

IV. 0,1652 g Substanz gaben 0,3475 g CO_2 und 0,0711 g H_2O.
0,1142 g Substanz gaben 21,8 ccm N bei 19° und 751 mm.

V. 0,1674 g Substanz gaben 0,3501 g CO_2 und 0,0709 g H_2O.
0,1794 g Substang gaben 33,5 ccm N bei 16° und 764 mm.
VI. 0,1905 g Substanz gaben 0,3955 g CO_2 und 0,0878 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_9O_2N_3$ (191):

C	56,60 %
H	4,71 „
O	16,70 „
N	21,99 „.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	57,72	57,01	56,84	57,36	57,04	56,62 %
H	5,08	4,83	4,20	4,78	4,70	5,09 „
N	22,05	21,50	21,80	21,68	21,89	— „.

Nimmt man aus diesen Zahlen das Mittel, so erhält man folgende Werte:

C 57,09 H 4,78 N 21,78 %.

1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon ist in Wasser verhältnismäßig schwer löslich. Erhitzt man die Substanz mit Wasser nur kurze Zeit zum Kochen und filtriert ab, so fallen nach einiger Zeit feine, weiße Krystallnadeln aus. Versucht man jedoch 1 g der Nitrosoverbindung in etwa 100 ccm Wasser durch längeres Erhitzen in Lösung zu bringen, so färbt sich beim Kochen die Flüssigkeit allmählich rotbraun und aus dem Filtrat scheiden sich krümliche Massen von gleicher Farbe (etwa 0,5 g), aber unverändertem Schmelzpunkt ab. Durch Eindampfen der Mutterlauge ist keine zweite Kristallisation zu erzielen, selbst durch vorsichtiges weiteres Einengen auf dem Wasserbade erhält man nur eine dicke sirupöse Masse.

Ein ähnliches Verhalten zeigt die Substanz beim Erhitzen mit Alkohol, in dem sie bedeutend leichter löslich ist. Löst man eine kleine Menge durch kurzes Erhitzen in einigen ccm Alkohol, so fällt die Nitrosoverbindung aus der schwach gelb gefärbten Flüssigkeit allmählich in hellgelben Blättchen aus. Werden hingegen 2 g Nitrosophenylpyrazolidon mit 50—60 ccm Alkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht, so tritt alsbald unter Gasentwicklung Lösung ein. Oben im Kühler treten rote Dämpfe auf, die beim Öffnen desselben das ganze Rohr erfüllen. Aus dem gelb bis gelbroten Filtrat gewinnt man durchschnittlich nur die Hälfte der angewandten Substanz zurück. Fährt man mit dem Erhitzen fort, so ist

nach $^1/_2$ Stunde eine Gasentwicklung nicht mehr zu beobachten, und aus der erhaltenen Lösung ist kaum noch ein Teil der Nitrosoverbindung zurückzugewinnen.

In Äther, wie auch in Benzol und Ligroin ist die Substanz wenig löslich.

Die konzentrierte wässerige oder alkoholische Lösung gibt mit einer Reihe von Metallsalzlösungen schwer lösliche Fällungen; so erhält man mit Eisenchlorid einen braunroten Niederschlag — in verdünnter Lösung färbt sich die Mischung violett bis rotbraun —, mit Kupfersulfat eine blaugrüne uud mit Chlorbarium eine weiße Fällung.

Nitrosophenylpyrazolidon spaltet mit Säuren die Nitrosogruppe leicht ab; so entwickelt die Substanz mit Eisessig bereits in der Kälte langsam Gas, das sich an der Luft braun färbt. Die Verbindung zeigt auch die Liebermannsche Reaktion sehr deutlich.

Versuche zur Umwandlung des Zimtsäurehydrazids in Phenylpyrazolidon bzw. -pyrazolon.

I. 5 g Zimtsäurehydrazid wurden in einem Kölbchen im Ölbade zunächst auf 100°, dann auf 160° erhitzt. Die ölige Flüssigkeit erstarrte nach dem Erkalten zu einer festen zähen Masse. Letztere löste sich leicht in warmem Alkohol, beim Erkalten der alkoholischen Lösung fiel unverändertes Zimtsäurehydrazid in Nadeln wieder aus.

II. Beim Erhitzen von 5 g Zimtsäurehydrazid im Vakuum gingen bei 250°—270° (Badtemperatur) 2,7 g einer hellgelben, zähen, allmählich erstarrenden Flüssigkeit über. Das so erhaltene Destillat bestand im wesentlichen aus unverändertem Hydrazid. Der im Kolben verbleibende Rückstand bildete eine stark verkohlte Masse.

Auch bei der Destillation von Zimtsäurehydrazid im Vakuum mit Kontaktsubstanzen (wie Palladium oder Platinmohr) konnte kein Pyrazolidon bzw. Pyrazolon erhalten werden.

Ammoniumsalz des 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidons, $C_9H_9O_2N_3$, NH_3.

Zur Darstellung dieses Salzes reibt man am zweckmäßigsten die Nitrosoverbindung, etwa 5 g, mit einigen ccm Wasser an und gibt 7—8 ccm Ammoniak (10 prozent.) hinzu. Unter Erwärmung geht die Substanz in Lösung. Die filtrierte, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit wird in einer Glasschale in einen Vakuumexsiccator gestellt; bald beginnt die Ausscheidung radialstrahlig angeordneter Krystallnadeln, und nach

dem Verdunsten der Flüssigkeit erhält man einen nahezu weißen festen Krystallkuchen. Gepulvert und scharf getrocknet schmilzt die Substanz bei 147° unter Aufschäumen zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Ausbeute 5,2 g.

0,1766 g Substanz gaben 41,2 ccm N bei 18° und 753 mm.

	Berechnet für $C_9H_{12}O_2N_4$ (208):	Gefunden:
N	26,92	26,69 %.

Silbersalz des 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidons, $C_9H_8O_2N_3Ag$.

2,5 g des fein gepulverten und gut getrockneten Ammoniumsalzes werden in 125 ccm Wasser gelöst, und die eventuell filtrierte Flüssigkeit mit 130 ccm n/10-Silbernitratlösung versetzt. Beim Umschütteln ballt sich das Silbersalz zu einer lockeren, weißen Masse zusammen, die, sobald sich die Flüssigkeit geklärt hat, abgesaugt wird. Getrocknet stellt die Substanz ein hellgelbes Pulver dar, das dem Licht längere Zeit ausgesetzt unter Zersetzung dunkelbraun wird. Smp. 144°—145°. Ausbeute 3,6 g. Beim Erhitzen verpufft die Substanz schwach.

0,2148 g Substanz gaben 27,7 ccm N bei 23° und 754 mm.
0,2003 g Substanz gaben 26,2 ccm N bei 25° und 756 mm.
0,3669 g Substanz gaben geglüht 0,1324 g Ag.
0,2139 g Substanz gaben geglüht 0,0770 g Ag.

	Berechnet für $C_9H_8O_2N_3Ag$ (298):	Gefunden:	
N	14,09	14,34	14,51 %
Ag	36,21	36,08	35,99 „ .

Bariumsalz des 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidons, $(C_9H_8O_2N_3)_2Ba + H_2O$.

Versetzt man eine etwa 2 prozent. Lösung des Ammoniumsalzes der Nitrosoverbindung mit der berechneten Menge Chlorbarium, so fallen schon nach kurzer Zeit allmählich kleine, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus. Die schneeweiße, im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz ist bei vorsichtigem Erhitzen im Trockenschrank auf 120° beständig, färbt sich aber hierbei etwas dunkler. Sie sintert gegen 200° zusammen, ohne bei höherem Erhitzen zu schmelzen.

0,2274 g Substanz gaben 32,8 ccm N bei 26° und 759 mm.
0,1932 g Substanz gaben 0,0829 g $BaSO_4$.
0,2126 g Substanz gaben 0,0927 g $BaSO_4$.
0,2061 g Substanz gaben 0,0880 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4N_6Ba + H_2O$ (517):	Gefunden:		
N	15,75	15,98	—	— %
Ba	25,72	25,25	25,66	25,13 „.

Kupfersalz des 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidons, $(C_9H_8O_2N_3)_2Cu + 2H_2O$.

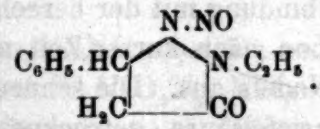
Wird die wässerige Lösung des Ammoniumsalzes mit der berechneten Menge Kupfersulfat versetzt, so fällt das Kupfersalz der Nitrosoverbindung als grünlich-blauer, fein krystallinischer Niederschlag zu Boden. Derselbe wird abgesaugt und nach dem Auswaschen mit Wasser und wenig Alkohol auf Filtrierpapier an der Luft getrocknet. Das Salz sintert gegen 153°—155° zusammen.

0,1852 g Substanz gaben 27,8 ccm N bei 17° und 761 mm.
0,1622 g Substanz gaben 25,1 ccm N bei 20° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4N_6Cu + 2H_2O$ (479):	Gefunden:	
N	17,53	17,44	17,56 %.

Im Vakuumexsiccator verliert die Substanz schon nach kurzer Zeit an der Oberfläche ihre Farbe und wird mattgrün, wobei ein Teil des Krystallwassers entweicht. Zur Bestimmung desselben wurde das Kupfersalz zunächst vorsichtig auf 80° erhitzt; da aber hierbei keine Gewichtskonstanz erzielt wurde, steigerte man die Temperatur auf 100°, wobei die Substanz indessen Zersetzung erlitt: 0,5723 g verloren 0,2997 g an Gewicht. — Nach obigen Stickstoffbestimmungen enthält die Verbindung 2 Moleküle H_2O.

1-Nitroso-2-äthyl-5-phenyl-3-pyrazolidon,



3 g des Silbersalzes der Nitrosoverbindung werden mit 4 g Jodäthyl und 50 g trocknem Äther mehrere Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Darauf wird der Äther abfiltriert und das Reaktionsprodukt mit einer Mischung gleicher Volumina Alkohol und Äther ausgekocht. Dies wird nochmals wiederholt. Verdunstet man den größten Teil des Lösungsmittels, so scheidet sich eine weiße Krystallmasse ab, die unscharf bei

97° schmilzt. Ausbeute 2,4 g. Beim Umkrystallisieren aus Äther werden dünne farblose Nädelchen erhalten vom 98° Smp. In Alkohol ist der Körper leicht löslich, in Äther erst beim Erhitzen.

0,1363 g Substanz gaben 0,3014 g CO_2 und 0,0712 g H_2O.
0,1747 g Substanz gaben 29,6 ccm N bei 19° und 757 mm.
0,1621 g Substanz gaben 27,2 ccm N bei 15° und 756 mm.
0,1537 g Substanz gaben 25,2 ccm N bei 14° und 760 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2N_3$ (219):	Gefunden:		
C	60,27	60,30	—	— %
H	5,93	5,85	—	— „
N	19,17	19,40	19,54	19,29 „.

Pikrinsäureverbindung des 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon-ammoniums, $C_9H_9O_2N_3NH_3 + C_6H_2(NO_2)_3OH$.

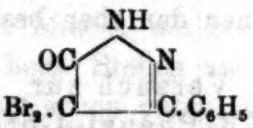
Eine Lösung von 1 g Ammoniumsalz in 5 ccm Wasser wird mit 1,5 g Pikrinsäure, die in 30 ccm kaltem Alkohol gelöst sind, versetzt. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung langer struvitähnlicher Kryställchen. Ihre Menge betrug nach zweitägigem Stehen 1,2 g. Beim Eindampfen der Mutterlauge tritt Zersetzung ein. Smp. 127°.

0,1447 g Substanz gaben 29,0 ccm N bei 20° und 755 mm.
0,1541 g Substanz gaben 31,2 ccm N bei 22° und 749 mm.

	Berechnet für $C_9H_{12}O_2N_4 + C_6H_2(NO_2)_3OH$ (437):	Gefunden:	
N	22,49	22,77	22,59 %.

Die Verbindung entwickelt mit Natronlauge bereits in der Kälte Ammoniak.

3-Phenyl-4,4-dibrom-5-pyrazolon,



2 g Nitrosophenylpyrazolidon werden fein zerrieben, unter Eiskühlung mit 20 ccm Eisessig versetzt und darauf 2,5 g Brom in 5 ccm Eisessig, ebenfalls unter guter Kühlung, in kleinen Portionen eingetragen. Unter Erwärmung und Entwicklung von Stickoxyden, die besonders am Schluß der Reaktion auftreten, geht die Substanz in Lösung. Auf Zusatz

von einigen ccm Natronlauge fallen aus der tiefdunkelroten Flüssigkeit orangegelbe Krystallblättchen aus, die nach einigen Stunden abgesaugt und getrocknet werden. Smp. 197°. Ausbeute 2,8 g. — Versetzt man die dunkelrote Flüssigkeit anstatt mit Natronlauge mit viel Wasser, so fällt die Bromverbindung als zitronengelbes Krystallpulver aus.

Aus 30 ccm verdünntem Alkohol (2:1) umkrystallisiert, scheidet sich der Körper allmählich in derben, orangegelben Krystallen ab, die einen eigentümlich scharfen Geruch besitzen und bei 198° schmelzen. Die wässerige oder alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht verändert.

0,2046 g Substanz gaben 0,2568 g CO_2 und 0,0391 g H_2O.
0,1291 g Substanz gaben 0,1612 g CO_2 und 0,0253 g H_2O.
0,1691 g Substanz gaben 13,3 ccm N bei 19° und 751 mm.
0,1367 g Substanz gaben 11,0 ccm N bei 22° und 755 mm.
0,1987 g Substanz gaben 0,2324 g AgCl (Carius).

	Berechnet für $C_9H_6ON_2Br_2$ (318):	Gefunden:	
C	33,96	34,25	34,05 %
H	1,88	2,12	2,17 „
N	8,80	8,93	9,05 „
Br	50,28	49,77	— „.

Nach der Vorschrift von v. Rothenburg[1]) wurde zum Vergleich 3-Phenyl-4-dibrom-5-pyrazolon dargestellt: 1,0 g Phenylpyrazolon wurde in 10 ccm Eisessig durch gelindes Erwärmen gelöst und in die erkaltete Lösung von Brom in Eisessig bis zur deutlichen Rotfärbung eingetragen. Schon auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser fiel sofort ein schwefel- bis zitronengelbes Krystallpulver aus, das wie obige Substanz bei 198° schmolz, während v. Rothenburg 189° angibt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der gleiche Schmelzpunkt von 198° gefunden. Auch die übrigen Eigenschaften der Substanz stimmten mit denen der oben beschriebenen überein.

Versuch zur Darstellung von 3-Phenyl-4-brom-5-pyrazolon.

2 g Nitrosophenylpyrazolidon wurden unter gleichen Bedingungen wie beim Dibromderivat mit 2 Mol. Brom in Eisessig versetzt. Nach beendigter Reaktion ließ man die dunkelrote Lösung im Vakuumexsiccator verdunsten; als Rückstand

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 32 (1895).

erhielt man eine hellrote Kristallmasse von 206° Smp., die beim Stehen an der Luft bald zerfloß. Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Eisessig fiel die Substanz in nahezu farblosen Krystallen aus von 205° Smp. Nach den Analysen dürfte das Produkt eine Gemenge von Mono- und Dibrompyrazolon darstellen.

0,1593 g Substanz gaben 14,4 ccm N bei 27° und 756 mm.
0,1370 g Substanz gaben 12,4 ccm N bei 24° und 759 mm.

	Berechnet für $C_9H_7ON_2Br$ (239):	Gefunden:	
N	11,71	9,92	10,13 %.

	Berechnet für $C_9H_6ON_2Br_2$ (318):
N	8,93 %.

Einwirkung von Mineralsäuren auf 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon.

I. Einwirkung von konzentrierter Salzsäure in der Wärme.

2 g Nitrosophenylpyrazolidon wurden mit 40 ccm konzentrierter Salzsäure 3—4 Minuten lang gekocht. Die Substanz ging zunächst unter lebhaftem Aufschäumen und reichlicher Bildung von Stickoxyden klar in Lösung. Dann aber schieden sich aus der gelbroten Flüssigkeit blättrige Krystalle ab, die sich beim Erkalten noch beträchtlich vermehrten. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,35 g. — Die Substanz enthielt keinen Stickstoff und krystallisierte aus heißem Wasser in glänzenden Schüppchen. Diese erwiesen sich durch alle Eigenschaften — saure Reaktion, Leichtlöslichkeit in verdünnter Natronlauge, Smp. 133° — als identisch mit Zimtsäure.

Das salzsaure Filtrat lieferte beim starken Eindampfen eine gelbrote, schmierige Masse, die bei längerem Stehen im Exsiccator fest wurde, beim Stehen an der Luft aber leicht verschmierte und unscharf schon unter 100° schmolz.

II. Einwirkung von konzentrierter Salzsäure in der Kälte.

5 g Nitrosophenylpyrazolidon werden mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen. Die Substanz löst sich unter spontaner Erwärmung in kurzer Zeit völlig auf zu einer gelb-

roten Flüssigkeit, die sich aber schon nach wenigen Minuten wieder trübt unter Ausscheidung einer hellgelben, festen Substanz unter lebhafter Gasentwicklung. Letztere hält mit gleicher Stärke 3—4 Stunden lang an, um dann nachzulassen, hört aber erst nach etwa eintägigem Stehen gänzlich auf.

Das entweichende Gas wurde zur Entfernung etwa mit übergerissener Salzsäure zunächst durch Wasser, dann zur Absorption eventuell entstandener Kohlensäure durch Barytwasser geleitet und endlich in einem Meßzylinder aufgefangen. In der Hauptsache bestand das Gas aus einem Gemenge von Stickstoff und Stickoxyd; Kohlensäure konnte nur in Spuren nachgewiesen werden.

Der abgeschiedene hellgelbe Körper wurde abgesaugt und im Vakuum über Kali getrocknet. Ausbeute 2 g. Die Substanz enthielt Chlor und schmolz unscharf bei 114°—116°.

0,2450 g Substanz gaben 4,6 ccm N bei 23° und 755 mm.
0,2354 g Substanz gaben 4,4 ccm N bei 24° und 756 mm.
0,1819 g Substanz gaben 0,1225 g AgCl (Carius).

Gefunden: N 2,10 2,08 %
Cl 16,65 — „.

Die bei einem zweiten Versuch erhaltene Substanz von 114°—115° Smp. gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2339 g Substanz gaben 5,4 ccm N bei 24° und 757 mm.
0,2238 g Substanz gaben 0,1540 g AgCl (Carius).

Gefunden: N 2,57 %
Cl 17,01 „.

Bei erneuter Behandlung des Körpers mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte nimmt der Stickstoffgehalt nur langsam ab. Das Produkt wurde mit der zwanzigfachen Menge 3 Tage lang unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Der Schmelzpunkt war unverändert geblieben und der Stickstoffgehalt, wie nachstehende Analysen zeigen, nur unbedeutend zurückgegangen.

0,2555 g Substanz gaben 4,3 ccm N bei 24° und 757 mm.
0,2254 g Substanz gaben 4,2 ccm N bei 23° und 753 mm.

Gefunden: N 1,87 2,08 %.

Zur Reinigung wurde die Substanz in Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt. Dabei schieden sich perlmutterglänzende Blättchen ab, die bei 117°—118°

schmolzen. Die Analyse ergab, daß das Produkt trotz dieser Behandlung noch Stickstoff enthielt.

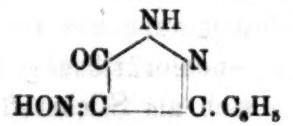
0,1828 g Substanz gaben 1,9 ccm N bei 17° und 761 mm.

Gefunden: N 1,20 %.

Sehr wahrscheinlich ist die Substanz nicht ganz reine β-Chlorhydrozimtsäure. Glaser[1]) gibt für die reine Säure den Smp. 126° an, während obiges Produkt bei 117° bis 118° schmilzt und geringe Beimengungen eines stickstoffhaltigen Körpers enthält, wodurch sich zugleich auch der gefundene Mindergehalt an Chlor — ca. 17,0 % statt 19,2 % — erklärt.

III. Einwirkung von verdünnter heißer Schwefelsäure.

Bildung von
3-Phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolon,



2 g Nitrosophenylpyrazolidon wurden mit 100 ccm verdünnter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,06) einige Minuten lang aufgekocht, bis die anfangs sehr lebhafte Gasentwicklung nachgelassen, und die klare dunkelrote Lösung erkalten gelassen. Bei längerem Stehen fiel ein Gemenge rot gefärbter Nadeln und einer öligen Substanz aus, welch letztere beim Abkühlen mit Eis zum größten Teil erstarrte. Das Produkt wird nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser in Alkohol unter gelindem Erwärmen gelöst und die dunkelrote Lösung in etwa 100 ccm Wasser eingetragen. Hierbei schieden sich feine, gelbrote Nadeln ab, die bei 178° schmolzen. Die Ausbeute (0,25 g) ist wenig befriedigend. Die Verbindung ist in Natronlauge mit tiefroter Farbe leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch verdünnte Essigsäure in hellgelben Nadeln unverändert wieder abgeschieden.

0,1173 g Substanz gaben 0,2464 g CO_2 und 0,0417 g H_2O.

0,1192 g Substanz gaben 23,1 ccm N bei 19° und 756 mm.

---

[1]) Ann. Chem. 147, 95 (1868).

	Berechnet für $C_9H_7O_2N_3$ (189):	Gefunden:
C	57,14	57,28 %
H	3,70	3,95 „
N	22,22	22,16 „.

Die Verbindung ist identisch mit dem bereits von v. Rothenburg[1]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf 3-Phenylpyrazolon dargestellten 4-Isonitroso-3-Phenylpyrazolon, für das der Smp. 184° bezw. 188° angegeben ist.

Bei längerem Kochen von Nitrosophenylpyrazolidon mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich nach dem Erkalten ein rotes, in Natronlauge lösliches Öl, aus dem sich aber kein Isonitrosokörper isolieren läßt. Bei weiteren Versuchen wurde das entweichende Gas näher untersucht. Zu diesem Zweck wurde die Substanz in einer Kohlensäureatmosphäre zersetzt und die gasförmigen Produkte über konzentrierter Kalilauge aufgefangen. Das farblose Gas nahm bei Luftzutritt sofort eine tiefrotbraune Färbung an und enthielt somit Stickoxyd bei der quantitativen Bestimmung des vorhandenen Stickoxyds durch Absorption mit Eisenchlorürlösung wurden ca. 60% gefunden, der Rest erwies sich als Stickstoff.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 27 (1895).

Beiträge zur Darstellung und Kenntnis des Essigäthers;

von

A. Kurtenacker und H. Habermann.

(Zweite Mitteilung.)

Die vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung der unter dem gleichen Titel veröffentlichten Untersuchung von J. Habermann und H. Brezina[1]), deren Versuche die Darstellung von Essigäther aus Alkohol und Essigsäure unter Mitwirkung von entwässertem Kupfersulfat als wasserentziehendem Mittel zum Gegenstand hatten. Diese Versuche wurden über Wunsch des Erstgenannten nun derart weiter ausgedehnt, daß außer dem Kupfersulfat auch andere Salze, hauptsächlich Sulfate, angewendet wurden und der Reaktionsverlauf genau beobachtet wurde.

Die Versuche wurden durchwegs so ausgeführt, daß gewogene Mengen von Alkohol und Essigsäure in einem geräumigen Kolben gemischt wurden und eine gewogene Menge des calcinierten Sulfates zugesetzt wurde.[2]) Nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur unter Umschütteln wurde das Gemisch auf dem Wasserbade bei aufgesetztem Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und durch mehrere Stunden im Kochen erhalten. Um über den Verlauf der Reaktion ein deutliches Bild zu bekommen, wurden dem Kolben in gewissen Zeitabschnitten Proben entnommen und in denselben der Gehalt an freier Essigsäure bestimmt. Die Abnahme des Gehaltes an freier Essigsäure entspricht der Menge des gebildeten Esters.

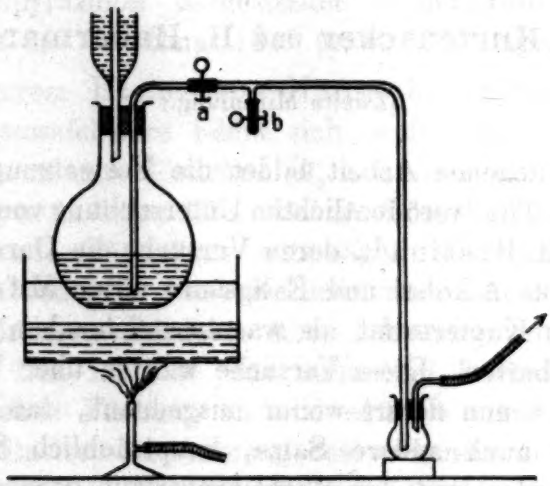
Die Probenahme aus dem siedenden Kolbeninhalt geschah, um eine Unterbrechung des Kochens zu vermeiden, mittels

---

[1]) Dies. Journ. [2] 80, 349.

[2]) Über die Beschaffenheit der verwendeten Reagenzien siehe dies. Journ. [2] 80, 350. Das daselbst über die Herstellung calcinierten Kupfervitriols Gesagte gilt auch für die anderen Salze.

einer einfachen Hebervorrichtung, welche in nebenstehender Figur abgebildet ist. Bei Probeentnahme wurde der Quetschhahn *a* geöffnet, *b* geschlossen und bei dem Schlauch angesaugt. War genügend Probe übergegangen, so wurde *b* geöffnet, wodurch die Heberwirkung sofort unterbrochen wurde.



Die Bestimmung der Essigsäure in den einzelnen Proben geschah durch Titration mit kohlensäurefreier halbnormaler Natronlauge und Phenolphtalein; und zwar wurde die dem Kolben entnommene trübe Probe bis zur Abkühlung auf Zimmertemperatur stehen gelassen, sodann durch ein trockenes Filter in ein trockenes Becherglas filtriert und von dem klaren Filtrat 5 ccm zur Titration entnommen. In den folgenden Tabellen sind in einer Rubrik die auf 10 ccm der Flüssigkeit und auf Normalalkali umgerechneten Werte angegeben. Um zwischen den einzelnen Versuchsreihen direkt vergleichbare Werte zu erhalten, wurde der ursprünglich in der Lösung vorhandene Essigsäuregehalt gleich 100 gesetzt und die bei der Titration erhaltenen Zahlen auf diesen Wert umgerechnet. Die Zahlen ergeben ein übersichtliches Bild über die Abnahme an freier Säure, bzw. die Zunahme der Esterbildung. Die auf diese Art berechneten Zahlen wurde auch als Grundlagen für die Herstellung der Diagramme genommen.

Im folgenden seien die unter Anwendung der verschiedenen Metallsalze erhaltenen Resultate angeführt. Die Ver-

suche wurden mit $CuSO_4$, $NiSO_4$, $ZnSO_4$, $MgSO_4$, Na_2SO_4 und $NaPO_3$ ausgeführt.

Um die Wirksamkeit der wasserentziehenden Mittel besser beurteilen zu können, wurde ein Gemisch von Alkohol und Essigsäure ohne jeden Zusatz durch mehrere Stunden am Rückflußkühler erhitzt und das Fortschreiten der Esterbildung durch Titration der Essigsäure gemessen. Wie bei den meisten folgenden Versuchen wurden Alkohol und Essigsäure annähernd im Verhältnis der Molekulargewichte gemischt und zwar kamen zur 200 g Alkohol (96 prozent.) und 250 g Essigsäure (99 bis 100 prozent.) Verwendung. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Zeit in Stunden	0	1	2	$3^1/_2$	$5^1/_2$	8	11
ccm n/1-Lauge	83,0	78,6	74,3	68,8	64,1	60,2	57,1
% Säure	100	93,7	89,6	82,0	76,4	71,8	68,1

Nach elfstündigem Erhitzen waren also noch 68,1 % der angewendeten Essigsäure in freiem Zustanden vorhanden.

Kupfersulfat.

Die beiden ersten Versuche wurden unter Verwendung eines Gemisches von 250 g Alkohol und 200 g Essigsäure und Zusatz von 150 g entwässerten Kupfersulfats ausgeführt. Das Gemisch blieb über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und wurde am folgenden Tage auf dem Wasserbade erhitzt. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestell. [1])

[1]) Die erste Titration der Säure wurde hier wie bei allen folgenden Versuchen gleich nach Herstellung der Mischung ausgeführt, die zweite Titration knapp vor dem Erhitzen. Die bei diesen Titrationen gefundenen Zahlen, welche also die Menge des beim Stehen bei Zimmertemperatur gebildeten Esters angeben, sind in den Tabellen von den bei Probeentnahme währeud des Siedens erhaltenen Zahlen durch Doppelstrich getrennt.

I.

Zeit in Stunden	0	15	0	1	2	3	$4^1/_2$	6	$8^3/_4$
ccm n/1-Lauge	83,8	82,1	82,1	68,4	61,1	57,0	53,8	51,1	47,4
% Säure	100	98,0	98,0	81,7	72,9	68,1	64,2	61,4	56,6

II.

n/1-Lauge	85,0	82,9	82,9	70,8	62,7	58,5	55,0	51,9	48,8
% Säure	100	97,5	97,5	83,26	73,7	68,8	64,9	61,1	57,4

Bei den folgenden Versuchen wurde unter Anwendung eines Alkoholüberschusses gearbeitet, um dessen Einfluß auf die Menge der umgesetzten Säure kennen zu lernen. Die verwendeten Mengen der Reagenzien beliefen sich in einem Falle auf 600 g Alkohol und 540 g Essigsäure (III.), im andern auf 600 g Alkohol und 180 g Essigsäure (IV.). Bei beiden Versuchen wurden 240 g $CuSO_4$ angewandt. Nachdem das Reaktionsgemisch etwa 10 Stunden lang im Kochen erhalten worden war, wurde es abgekühlt, mit einer neuen Menge von 75 g $CuSO_4$ versetzt und wieder durch mehrere Stunden erhitzt. Dieser Zusatz bewirkte, wie aus der folgenden Tabellen ersichtlich ist, eine nur unbedeutende Bildung von Essigäther.

III.

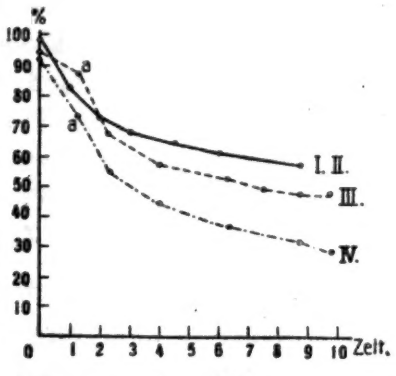
Zeit in Stunden	0	22	0	$1^1/_4$	$2^1/_4$	4	$6^1/_4$	$7^1/_2$	$8^3/_4$	$9^3/_4$	$11^1/_2$	$12^3/_4$	$15^3/_4$	$18^3/_4$
ccm n/1-Lauge	70,6	67,2	67,2	62,7	48,3	41,4	37,0	35,0	34,4	34,1	—	33,8	33,5	33,2
% Säure	100	9,51	95,1	88,8	68,3	58,6	52,3	49,6	48,7	48,3	—	47,9	47,4	47,0

IV.

n/1-Lauge	32,5	30,5	30,5	23,4	18,1	14,6	11,9	—	10,0	9,3	9,2	9,1	8,8	8,2
% Säure	100	93,9	93,9	72,0	55,5	44,9	36,7	—	30,9	28,7	28,3	28,0	27,1	25,4

Wie vorauszusehen war, bewirkt der Alkoholüberschuß, daß ein größerer Teil der Essigsäure in den Ester verwandelt wird. In dem nachstehenden Diagramm sind die bei den drei Konzentrationsverhältnissen erhaltenen Resultate graphisch dargestellt, wobei die während des Stehens bei Zimmertemperatur gebildete Estermenge nicht berücksichtigt wurde.

Der Knickpunkt der Kurven III. und IV. bei *a* erklärt sich daraus, daß die Flüssigkeit zu dieser Zeit entweder noch nicht, oder erst kurz vorher ins Sieden gekommen war.



Aus den Versuchen erhellt, daß man praktisch schon nach ca. 5 Stunden den größten Teil der Reaktion als vollzogen ansehen kann und daß ein längeres Kochen auf die Ausbeute an Ester nur einen verschwindenden Einfluß hat. Es war zu erwarten, daß man die Dauer des Kochens noch mehr abkürzen kann, wenn man den Essigäther in dem Maße, als er sich bildet, abdestilliert, da dadurch eine das Fortschreiten der Reaktion verhindernde Komponente entfernt wird. Darauf bezügliche Versuche ergaben denn auch, daß die Dauer des Erhitzens einen sehr geringen Einfluß auf die Ausbeute an Essigäther hat. So wurden 200 g Alkohol und 250 g Essigsäure mit 160 g $CuSO_4$ gemischt und in einem mit Habermannschem Fraktionierungsaufsatz versehenen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Sowie die Flüssigkeit ins Sieden gekommen war und das Thermometer bei ca. 72°—73° konstant stehen blieb, wurde abdestilliert. Es wurden 209 g Destillat erhalten.

Ein zweiter Versuch wurde mit denselben Mengen an Reagenzien ausgeführt, nur wurde vor dem Abdestillieren fünf Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt; dabei wurden 237 g Destillat erhalten, also eine gegen den ersten Versuch unbedeutend höhere Ausbeute, die jedenfalls in keinem Verhältnis zur Dauer des Erhitzens steht. Unter Verwendung eines Alkoholüberschusses, nämlich von 400 g Alkohol für 250 g Essigsäure wurde bei sofortigem Abdestillieren 470 g Destillat erhalten, während sich bei einem analogen Versuch nach fünfstündigem Erhitzen am Rückflußkühler 507 g Destillat ergaben.

Die bei Verwendung eines großen Alkoholüberschusses erhaltene Ausbeute erscheint nach den obigen Zahlen bedeutend größer, als wenn man Essigsäure und Alkohol in molekularem Gewichtsverhältnis anwendet. Die Sache stellte sich jedoch bedeutend anders dar, wenn man die Destillate einer Reinigungs-

operation durch öfter wiederholtes Ausschütteln mit gesättigter Kochsalzlösung und darauffolgendes Trocknen mit Chlorcalcium unterzieht. Die auf diese Art gereinigten Produkte wurden fraktioniert, wobei aus den 209 g Destillat des ersten Versuchs 121 g reiner Ester erhalten wurde, während 470 g Destillat des dritten Versuchs bloß 113 g reinen Ester ergaben. Daraus ergibt sich, daß die Verwendung eines großen Überschusses an Alkohol unrationell ist.

Zinksulfat.

Zu den Versuchen mit diesem Sulfat wurden Essigsäure und Alkohol in zwei verschiedenen Mischungsverhältnissen angewandt, und zwar beim I. Versuch für 400 g Alkohol 500 g Essigsäure und beim zweiten für dieselbe Menge Alkohol 360 g Essigsäure. In beiden Fällen wurden 160 g $ZuSO_4$ hinzugegeben. Die erzielten Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

I.

Zeit in Stunden	0	14½	0	1	2	3½	5¼	7	8½	10
ccm n/1-Lauge	85,1	82,9	82,9	65,8	56,1	51,1	48,0	46,6	46,3	46,3
% Säure	100	97,4	97,4	76,9	66,1	60,1	56,4	54,7	54,5	54,5

II.

Zeit in Stunden	0	14½	0	1	2	3	5½	6½	7½	8½	9½
ccm n/1-Lauge	69,4	68,2	68,2	59,7	48,5	42,3	35,0	33,3	31,8	31,0	29,7
% Säure	100	89,3	98,3	86,0	69,9	60,9	50,4	47,9	45,9	44,6	42,9

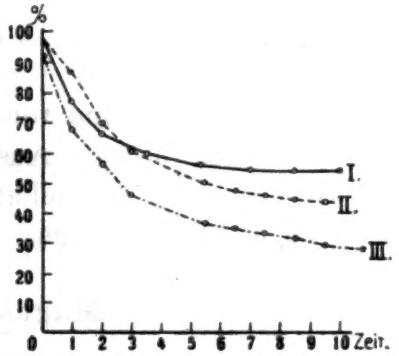
Außer diesen beiden Versuchen wurde noch ein Versuch gemacht, bei welchem auf 400 g Alkohol 240 g Essigsäure verwendet wurden. Die Resultate desselben sind jedoch mit den andern nicht direkt vergleichbar, da der in diesem Falle verwendete Alkohol 99—100prozent. war. (Tab. III s. S. 547.)

Wie ersichtlich, wurde bei Verwendung von absolutem Alkohol ein bedeutend höherer Prozentsatz an Säure in Ester

III.

Zeit in Stunden	0	14½	0	1	2	3	5½	6½	7½	8½	9½	10¾	11¾
ccm n/1-Lauge	55,5	50,7	50,7	37,7	30,8	25,7	20,6	19,0	18,1	17,1	16,1	15,2	14,7
% Säure	100	92,3	92,3	68,0	55,6	46,3	37,1	34,3	32,6	30,9	29,0	27,3	26,6

umgewandelt, als bei Verwendung 96 prozent. Alkohols. Wenn trotzdem zu den Versuchen sonst absoluter Alkohol nicht verwendet wurde, so geschah dies mit Rücksicht auf den praktischen Zweck der Darstellungsmethode, da die Herstellung des absoluten Alkohols in größeren Mengen zu umständlich und kostspielig ist.



In nebenstehender Figur sind die Resultate der drei Versuche eingezeichnet. Bezüglich des unregelmäßigen Verlaufes der Kurve II gilt das bei Kupfersulfat (S. 545) gesagte.

Nickelsulfat.

Zu den Versuchen mit diesem und den folgenden Sulfaten wurden Essigsäure und Alkohol stets im Gewichtsverhältnis 250:200 g angewendet, da die Versuche mit Kupfer- und Zinksulfat genügenden Aufschluß über die Wirkung eines Alkoholüberschusses gegeben hatten. Nunmehr kam es hauptsächlich darauf an, alle Versuche unter möglichst gleichen Bedingungen auszuführen, um vergleichbare Werte in bezug auf die Wirksamkeit der einzelnen Salze zu erhalten.

Das Sulfat wurde stets in einer Menge von ca. 160 g angewendet.

Nachstehend seien die Resultate dreier Versuche tabellarisch zusammengestellt.

Zeit in Stunden	0	14¾	0	1¼	2¼	3¼	5¼	6¼	7¼	9¼
ccm n/1-Lauge	84,1	76,4	76,4	48,7	40,8	37,5	33,3	32,9	32,3	31,7
% Säure	100	90,9	90,9	57,9	48,5	44,6	39,6	39,1	38,4	37,7

Zeit in Stunden	0	14¾	0	1¼	2¼	3¼	5¼	6¼	8¼	9¼
ccm n/1-Lauge	83,9	75,4	75,4	48,6	40,4	36,9	32,5	32,2	31,9	31,3
% Säure	100	89,9	89,9	57,9	48,2	44,0	38,7	38,4	38,0	37,3

Zeit in Stunden	0	1	1¾	4¼	5¼	6¾	8¾
ccm n/1-Lauge	85,9	54,0	41,0	33,0	31,7	30,9	30,0
% Säure	100	62,9	47,7	38,4	36,9	35,9	34,9

Unter Verwendung von Nickelsulfat wurden, wie ersichtlich, erheblich bessere Ausbeuten an Essigäther erzielt, als mit Kupfer- oder Zinksulfat bei Anwendung derselben Essigsäure- und Alkoholmenge.

Magnesiumsulfat.

Unter den oben angegebenen Bedingungen ausgeführte Versuche ergaben folgende Resultate:

Zeit in Stunden	0	15	0	1½	2¾	5¾	6¾	8	9	11
ccm n/1-Lauge	84,3	83,0	83,0	74,9	61,9	49,7	47,0	44,7	43,9	43,3
% Säure	100	98,4	98,4	88,9	73,4	58,9	55,8	53,0	52,1	51,4

Zeit in Stunden	0	1	2¼	5¼	6¼	7½	8½	10½
ccm n/1-Lauge	84,6	81,2	63,2	49,9	46,8	44,7	43,8	43,2
% Säure	100	95,9	74,7	59,0	55,3	52,8	51,8	51,0

Unter der Einwirkung von entwässertem Magnesiumsulfat wird also annähernd die gleiche Menge Essigsäure in Ester umgesetzt wie bei Verwendung von Kupfer- oder Zinksulfat. Bemerkenswert ist jedoch bei beiden oben angeführten Versuchen der anfänglich sehr träge Verlauf der Reaktion, der sich auch dadurch kundgab, daß der Siedepunkt der Flüssig-

keit erst nach mehreren Stunden von 76° bis auf 73° sank.[1]) Im Gegensatz hierzu hatte sich dieses Sinken der Siedetemperatur auf den konstanten Wert von 73°—74° bei den bisher besprochenen Metallsulfaten verhältnismäßig viel schneller vollzogen, ja bei $NiSO_4$ z. B. konnte es gar nicht beobachtet werden, da sich von vornherein der Siedepunkt von 72°—73° einstellte.

Natriumsulfat.

Die mit diesem Salz ausgeführten Versuche ergaben folgende Resultate:

Zeit in Stunden	0	1¼	2¼	3¼	5¾	6¾	9½	11
ccm n/1-Lauge	83,6	78,9	74,1	71,3	65,5	64,0	60,2	59,5
% Säure	100	94,4	88,6	85,3	78,4	76,6	72,0	71,2
n/1-Lauge	83,6	80,3	75,7	72,5	67,8	65,3	62,0	60,7
% Säure	100	96,1	90,6	86,8	81,1	78,1	74,2	72,7

Der Zusatz von Natriumsulfat hatte, wie ein Vergleich der obigen Zahlen mit denen der Tabelle auf S. 543 ergibt, gar keinen Einfluß auf die Menge des gebildten Essigäthers. Bei beiden Versuchen wurde sogar ein geringerer Prozentsatz an Ester erhalten, als wenn Alkohol und Essigsäure allein erhitzt wurden. Dieser Widerspruch erklärt sich wohl aus der angewendeten Analysenmethode: Die einzelnen Proben wurden, wie eingangs erwähnten wurde, filtriert, um sie von dem festen Salz zu befreien, und im Filtrat wurde die Titration vorgenommen. Es kann nun leicht sein, daß sich bei diesem Filtrieren etwas Ester oder Alkohol verflüchtigt und folglich der Essigsäuregehalt zu hoch gefunden wird; andererseits wären auch Adsorptionseescheinungen der festen Salze gegenüber Alkohol oder Essigäther denkbar. In dem Falle, wo Alkohol mit Essigsäure ohne jeden Zusatz erhitzt wurde, fallen diese Fehlerquellen weg.

Natriummetaphosphat.

Die Verwendung dieses Salzes beruhte auf der Voraussetzung, daß es wasserentziehend wirkt, indem es mit dem

[1]) Siehe 1. Mitteilung (a. a. O.).

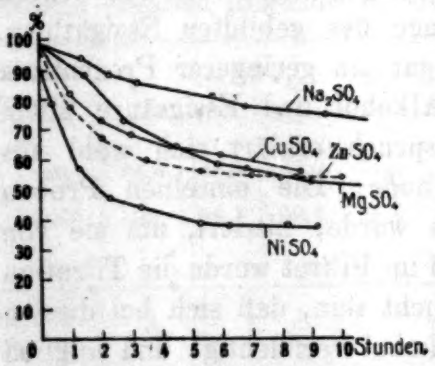
bei der Esterbildung freiwerdenden Wassers Orthophosphat bildet.

Die Darstellung des Salzes erfolgte derart, daß Natriumammoniumphosphat in einer emaillierten Eisenschale bis zum vollständigen Entweichen des Ammoniaks erhitzt wurde. Der Rückstand wurde pulverisiert und zu den Versuchen verwendet. Die folgende Tabelle enthält die bei einem Versuch erhaltenen Resultate.

Zeit in Stunden	0	41	0	2	5	7	$8^3/_4$	11
ccm n/1-Lauge	84,5	83,6	83,6	77,7	68,4	64,4	61,8	59,2
% Säure	100	98,9	98,9	92,0	81,0	76,2	73,1	70,1

Wie sich aus den Zahlen ergibt, hat das Natriummetaphosphat keinen Einfluß auf die Ausbeuten an Essigäther.

Um die Wirksamkeit der untersuchten Salze einfach vergleichen zu können, wurde der Reaktionsverlauf der einzelnen Versuche in dem nebenstehenden Diagramm dargestellt. Zur Darstellung gelangten nur jene Versuche, bei denen Essigsäure und Alkohol annähernd im Verhältnis der Molekulargewichte verwendet wurden. Der Versuch mit $NaPO_3$ wurde nicht in das Diagramm aufgenommen.



Wie aus dem Diagramm ersichtlich ist, ergaben $CuSO_4$, $ZnSO_2$ und $MgSO_4$ beinahe gleiche Ausbeute am Essigäther. Na_2SO_4 erwies sich als völlig unwirksam. $NiSO_4$ gab das weitaus beste Resultat; es erscheint also als für die Essigätherdarstellung am besten geeignet.

Als Resultat der im Vorstehenden beschriebenen Versuche ergibt sich demnach in bezug auf die Darstellung des Essigäthers folgendes:

Man stellt denselben aus Alkohol und Essigsäure unter Anwendung von Nickelsulfat als wasserentziehendem Mittel her. Was die anzuwendende Menge von Alkohol und Essigsäure anbetrifft, so verwendet man sie am besten im Verhältnis der Molekulargewichte. Ein Überschuß von Alkohol bewirkt zwar, daß ein höherer Prozenntsatz der Essigsäure verestert wird; der erhaltene Essigäther ist jedoch mit einer erheblichen Menge Alkohol verunreinigt und ist von diesem nur durch langwieriges Reinigen, welches erhebliche Verluste an Essigäther in sich schließt, zu befreien. Der Endeffekt ist der, daß man bei Verwendung eines Alkoholüberschusses meist noch geringere Ausbeute an reinem Essigäther erhält, als wenn man nur die zur vollkommenen Veresterung der Säure nötige Alkoholmenge anwendet.

Man wägt also annähernd äquivalente Mengen von Essigsäure und Alkobol ab, wobei man mit Rücksicht darauf, daß der Alkohol nicht 100 prozent. ist, eine entsprechend größere Menge desselben anwendet. Die Reagenzien werden in einem Kolben gemischt und dann das Entwässerungsmittel in einer Menge hinzugefügt, die zur Bindung des bei der Reaktion sich bildenden Wassers mehr als genügend ist. Den Kolben verbindet man mit einem Fraktionierungsaufsatz, der so konstruiert ist, daß er auch als Rückflußkühler dienen kann, und erhitzt nun das Gemenge im Wasserbade zum Sieden. Sobald die Flüssigkeit siedet und das Thermometer ca. 73° anzeigt, wird der Ester abdestilliert, wobei stets darauf geachtet wird, daß das Thermometer nicht wesentlich über 73° steigt. Sollte dies doch der Fall sein, so wird das Abdestillieren unterbrochen und die Flüssigkeit unter Rückfluß so lange erhitzt bis die Siedetemperatur sich wieder auf den ursprünglichen Stand eingestellt hat. Dann wird wieder abdestilliert und dies so lange wiederholt, bis bei 73° nichts mehr übergeht. Diese Arbeitsweise ist derjenigen vorzuziehen, bei welcher das Reagenziengemisch mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht und erst dann der Ester abdestilliert wird. Nach dem letzteren Verfahren wurden wohl unbedeutend höhere Ausbeuten erzielt, die aber nicht im Verhältnis zu den aufgewandten Mitteln stehen.

Der schließlich erhaltene Essigäther kann dann nach den üblichen Methoden gereinigt werden.

Es sei bemerkt, daß bei allen Versuchen ein Essigäther erhalten wurde, der bei etwa 72° glatt überdestilliert. Für diesen wurde nach in der ersten Mitteilung (a. a. O.) veröffentlichten Untersuchungen festgestellt, daß er ein additionelle Verbindung von Essigäther und Alkohol darstellt, welche beim Schütteln mit schaumigem Chlorcalcium zerlegt wird, indem der Alkohol vom Chlorcalcium aufgenommen wird, während Essigäther frei wird. Diese Beobachtungen wurden durch seither wiederholt angestellte Versuche vollends bestätigt. Als Ergänzung der Beobachtungen wäre noch zu bemerken, daß man auch aus reinem Essigäther, der bei 77° siedet, durch einfaches Hinzufügen von absolutem Alkohol die additionelle Verbindung erhält, was sich daraus ergibt, daß die Flüssigkeit bis auf einen etwaigen Alkoholüberschuß völlig bei etwa 72° übergeht.

Zum Schlusse der Arbeit sei uns gestattet, auf eine von den Herren A. Bogojawlenski und J. Narbutt[1]) gemachte „Bemerkung" zu der Abhandlung von J. Habermann und H. Brezima (a. a. O.) mit wenigen Worten zu erwidern. Es dürfte wohl die Feststellung genügen, daß unsere Versuche die der genannten Herren in nur wenig Punkten berühren; unsere Untersuchungen bezogen sich auf den Essigäther, und hauptsächlich in der ersten Mitteilung wurde das Hauptaugenmerk auf die fragliche Verbindung von Essigäther und Alkohol gerichtet. In ihrer Arbeit „Esterifizierungsversuche"[2]) geben die genannten Herren bloß einen einzigen Versuch mit Essigäther an, während sich alle übrigen Angaben auf Ester anderer Säuren beziehen.

Brünn, Laboratorium für allgem. Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 81, 420.
[2]) Ber. 38, 3344.

Zur Kenntnis der Chinhydrone;

von

Wilhelm Siegmund.

(Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.)

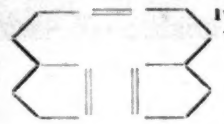
Chinon gibt sowohl mit einem[1]) als auch mit zwei[2]) Molekülen Brenzkatechin ein Chinhydron. Letzteres war bis jetzt das einzige beobachtete Chinhydron, in welchem zwei Hydroxylgruppen auf ein Chinonsauerstoffatom kommen. Ich habe nun im folgenden die Einwirkung von Chinon auf die drei Trioxybenzole verfolgt und bei dem Pyrogallol und Oxyhydrochinon ein Additionsverhältnis von 3 Chinon: 4 Trioxybenzol, beim Phloroglucin von 3 Chinon: 2 Trioxybenzol gefunden.

Andere als die angegebenen Verhältnisse konnte ich trotz Einwirkenlassen der Komponenten in den verschiedensten Verhältnissen nicht beobachten. Der Umstand, daß im Brenzkatechin, Pyrogallol und Oxyhydrochinon orthoständige Hydroxylgruppen sind, dürfte vielleicht der Grund sein, daß diese sich dem Chinonsauerstoff gegenüber wie eine Hydroxylgruppe verhalten. — Andererseits konnte ich aus Chinon und 2,3-Dioxynaphthalin nur ein Chinhydron[3]) 1:1 isolieren.

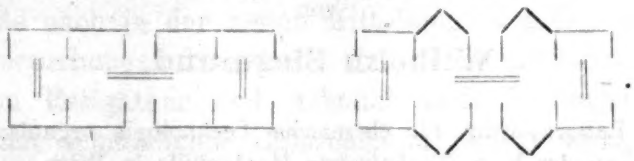
Jedoch beobachtete ich bei Wiederholung der Herstellung des genannten Chinhydrons, daß es sich in zwei Krystallformen, nämlich in hellroten Blättchen aus konzentrierten Lösungen, und in dunkelgranatroten Nadeln aus verdünnten Lösungen abscheidet, die aber gleiche Zusammensetzung haben. Beim Phloroglucinchinhydron wären zwei Bindungsmöglichkeiten[4]) vorhanden, nämlich:

---

[1]) K. H. Meyer, Ber. **42**, 1149 (1909).
[2]) W. Siegmund, Wien. Mon. **29**, 1087 (1908).
[3]) Wien. Mon. **29**, 1098.
[4]) Vergl. Wien. Mon. **1907**, S. 299 u. Ber. **41**, 1464 (1908).

und  [1]

Bei den Produkten aus Pyrogallol und Oxyhydrochinon kommt wohl nur eine Möglichkeit in Betracht:



Interessant sind die beiden letzten Formulierungen. Es wären die zwei Hydroxylgruppen, die verschiedenen Benzolkernen angehören, mit Restaffinitäten an ein Chinonsauerstoffatom gebunden.

Bei der Herstellung der Verbindungen wurde stets das Phenol warm in Äther gelöst und in eine warme Lösung des Chinons in Petroläther eingetragen.

Die Additionsverbindung scheidet sich dann sofort aus. Nach dieser Methode konnte ich auch das von K. H. Meyer gewonnene Chinhydron aus einem Molekül Chinon und einem Molekül Brenzkatechin sehr schön erhalten.

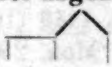
Verbindung des Chinons mit Pyrogallol.

Chinon (2 Mol.) und Pyrogallol (1 Mol.) wurden in oben beschriebener Weise aufeinander einwirken gelassen. Das Produkt bildet schwarze Nadeln vom Smp. 78°. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, in Petroläther unlöslich. — Das Chinon wurde nach Valeur[2]) durch Titration bestimmt. Ich erhielt bei Anwendung von Tüpfelproben mit Stärkekleister und Ausführung von Blindproben ziemlich genaue Resultate.

0,2876 g verbrauchten 21,9 ccm 1|10 n-Thios. (Titer: 0,012166).
0,1881 g gaben 0,4222 g CO_2 und 0,0740 g H_2O.

$3(C_6H_4O_2)\,4[C_6H_3(OH)_3]$.	Ber. Chinon	39,13	C 60,86	H 4,38
	Gef. „	39,44	C 61,21	H 4,37

---

[1]) Ich bediene mich hier einer abgekürzten Schreibweise, in welcher ═ Chinon, Pyrogallol,  Oxyhydrochinon und Phloroglucin bedeutet.

[2]) Compt. rend. 129, 552 (1899).

Verbindung des Chinons mit Oxyhydrochinon.

Es wurde Chinon (1 Mol.) auf Oxyhydrochinon (1 Mol.) einwirken gelassen. Die erhaltenen grünlichen Nadeln schmolzen bei 164°.

0,2047 g und 0,1292 g verbrauchten 15,54 ccm und 19,65 ccm 1/10 n-Thios.

0,1433 g gaben 0,3210 g CO_2 und 0,0552 g H_2O.

$3(C_6H_4O_2)4[C_6H_3(OH)_3]$.	Ber. Chinon 39,13	—	C 60,86	H 4,34
	Gef. „	39,34, 38,96	C 61,09	H 4,27

Verbindung des Chinons mit Phloroglucin.

Sie entsteht am besten bei der Wahl des Verhältnisses von 4 Mol. Chinon auf 1 Mol. Phloroglucin und bildet rote Krystalle vom Smp. 103°.

0,2328 g verbrauchten 25,4 ccm 1/10 n-Thios.

0,1501 g gaben 0,3424 g CO_2 und 0,0556 g H_2O.

$3(C_6H_4O_2)2[C_6H_3(OH)_3]$.	Ber. Chinon 56,25		C 62,5	H 4,2
	Gef. „	56,51	C 62,21	H 4,11

Verbindung des Chinons mit 2,3-Dioxynaphthalin.

Die beiden Komponenten wurden im Verhältnis 1 : 1 Mol. einwirken gelassen. Es schieden sich sofort hellrote Blättchen aus. In der davon abfiltrierten Flüssigkeit bildeten sich dann dunkelgranatrote Nadeln.

Ferner wurde ein Molekül Chinon auf zwei Moleküle 2,3-Dioxynaphthalin in verdünnter Lösung einwirken gelassen. Auf vorsichtigen Zusatz von Petroläther schieden sich dann die dunkelgranatroten Nadeln aus. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 78°—80°.

0,2276 g (hellrote Blättchen) verbrauchten 17,7 ccm 1/10 n-Thios.

0,2480 g (dunkel granatrote Nadeln) verbrauchten 19,2 ccm 1/10 n-Thios.

	Berechnet für $(C_6H_4O_2)[C_{10}H_6(OH)_2]$:	Gefunden: I.	II.
Chinon	40,29	40,27	40,09.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Budapest.

Die Synthese der Glucovanillinsäure und der Glucoparaoxybenzoesäure;

von

F. Mauthner.

Die Glucosidsäuren, die sich von den aromatischen Oxycarbonsäuren ableiten, hat man teils beim oxydativen Abbau von Glucosiden als primäre Oxydationsprodukte erhalten, teils in freiem Zustande vorkommend aus verschiedenen Pflanzenstoffen isoliert. Zu den erstgenannten Glucosidsäuren, die sekundär aus Glucosiden erhalten wurden, gehört die Glucovanillinsäure. Dieselbe wurde von F. Tiemann und C. Reimer[1]) durch gemäßigte Oxydation des Coniferins erhalten und zerfällt bei vollständiger Hydrolyse in Traubenzucker und Vanillinsäure. Körner[2]) erhielt bei der Oxydation des aus der Syringa vulgaris isolierten Glucosids, des Syringins, die Glucosyringasäure, welche durch verdünnte Säuren in Glucose und Syringasäure gespalten wird.

In freiem Zustande findet sich nach Schneegans und Gerock[3]) in der Rinde von Betula lenta das Gaultharin vor, welches bei der Hydrolyse in Glucose und Salciylsäuremethylester zerlegt wird. In neuerer Zeit erhielt K. Feist[4]) durch Extraktion von Galläpfeln mittelst Äther die Glucogallussäure, welche durch Kochen mit verdünnten Säuren Glucose und Gallussäure liefert. Von Nierenstein[5]) ist die in verschiedenen Pflanzen vorkommende Ellagengerbsäure krystallisiert erhalten worden und wird bei der hydrolytischen Spaltung durch Säuren oder Enzyme in Luteosäure und in zwei Moleküle Glucose zerlegt. Es sind noch andere Glucosidsäuren in der

---

[1]) Ber. 8, 515 (1875); 18, 1595 (1885).

[2]) Gaz. chim. ital. 18, 210 (1888); Ber. 22, Ref. 106.

[3]) Ann. Chem. 232, 427; Tailleur, Compt. rend. 132, 1235; Bourquelot, Compt. rend. 122, 1002; Kremers u. James, Centr. Bl. 98, 991.

[4]) Chem. Ztg. 32, 918 (1908). [5]) Ber. 43, 1267 (1910).

Literatur beschrieben, deren einheitliche Natur nicht sicher feststeht oder deren Abscheidung in krystallisierter Form noch nicht gelang, ihre Konstitution der weiteren experimentellen Aufklärung bedarf und die deshalb in der obigen Zusammenstellung nicht erwähnt sind.

Vor Kurzem begann ich den synthetischen Aufbau der Glucosidsäuren und es gelang mir die künstliche Darstellung der Glucosyringasäure [1]), in welcher die Synthese der ersten von einer aromatischen Oxycarbonsäure sich ableitenden Glucosidsäure vorliegt. Ich habe dieses Verfahren in weiteren Fällen erprobt und den Gegenstand dieser Untersuchung bildet die Synthese der Glucovanillinsäure und der Glucoparaoxybenzoësäure. Zur Synthese der Glucovanillinsäure ging ich von dem Methylester der Vanillinsäure aus und verkettete dieselbe mit dem Rest des Traubenzuckers nach dem Michaelschen Verfahren. Die Kondensation des Vanillinsäuremethylesters in wässeriger alkalischer Lösung erfolgte durch eintägiges Schütteln mit einer ätherischen Lösung von β-Acetobromglucose und lieferte den sehr schön krystallisierten Tetraacetylglucovanillinsäuremethylester. Dieses Tetraacetylderivat wurde durch längeres Schütteln mit einer verdünnten Barythydratlösung verseift, wobei nicht nur die vier Acetylgruppe, sondern auch das an der Carboxygruppe haftende Methylradical abgespalten wird und es resultierte die Glucovanillinsäure. Das synthetische Produkt erwies sich in allen Eigenschaften identisch mit der von Tiemann und Reimer [2]) durch Oxydation des Coniferins erhaltenen Glucovanillinsäure; durch diesen Befund ist die von obigen Forschern aufgestellte Konstitutionsformel durch die Synthese bewiesen.

Des Weiteren stellte ich durch Kondensation des Methylesters der p-Oxybenzoesäure mittelst der β-Acetobromglucose den Tetraacetylgluco-p-oxybenzesäuremethylester dar und gewann daraus durch Verseifung die Gluco-p-oxybenzoesäure. Diese Glucosidsäure wurde in der Natur noch nicht aufgefunden, jedoch, da die Eigenschaften des synthetischen Produktes nunmehr bekannt sind, wird dieselbe bei einem eventuellen Vorkommen im Pflanzenreiche ihre Isolierung erleichtern.

[1]) Dies. Journ. [2] 82, 271 (1910). [2]) A. a. O.

Experimenteller Teil.

Tetraacetylglucovanillinsäuremethylester.

Die zur Darstellung obiger Verbindung nötige Vanillinsäure wurde, durch mehrmalige Krystallisation aus siedendem Wasser gereinigt, durch absoluten Methylalkohol und Salzsäuregas in ihren Methylester verwandelt. Der so erhaltene Ester wurde dann destilliert und dann nochmals aus heißem Ligroin umkrystallisiert. Die Kondensation des Vanillinsäuremethylesters erfolgte durch längeres Schütteln mit einer ätherischen Lösung von Acetobromglucose, wobei sich das schwer lösliche Tetraacetylglucosid krystallisiert ausscheidet. Zur Ausführung der Reaktion wurden 4 g ganz reinen Vanillinsäuremethylesters in einer Lösung von 1,2 g Natriumhydroxyd in 60 ccm Wasser aufgelöst und mit 8 g krystallisierter β-Acetobromglucose in 60 ccm Äther 26 Stunden lang an der Schüttelmaschine in kräftiger Bewegung gehalten. Nach mehreren Stunden beginnt die Ausscheidung des Kondensationsproducktes und nach Beendigung der Reaktion wird dasselbe durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt. Die Krystalle werden zuerst an der Nutsche mit verdünnter Natronlauge und dann mit Wasser vollständig ausgewaschen. Zur weiteren Reinigung krystallisiert man das Tetraacetylderivat aus heißem Methylalkohol um. Ausbeute 1,2 g. Die filtrierte Reaktionsflüssigkeit wird im Scheidetrichter vom Äther getrennt und öfters mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Durch freiwilliges Verdunsten der ätherischen Lösung können noch 0,5 g weniger reinen Kondensationsproduktes gewonnen werden.

0,1670 g Substanz gaben 0,3289 g CO_2 und 0,0847 g H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{28}O_{13}$:	Gefunden:
C	53,90	53,70 %
H	5,45	5,63 „.

Der Tetraacetylglucovanillinsäuremethylester krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen hübschen Nadeln, die bei 144° bis 145° schmelzen. Das Acetylprodukt ist in der Kälte schwer löslich. In Benzol und Alkohol löst es sich leicht beim Erwärmen. In Ligroin und Petroleumäther ist es unlöslich.

Glucovanillinsäure.

Die Verseifung des Tetraacetylglucovanillinsäuremethylesters erfolgt glatt beim längeren Schütteln mittelst einer verdünnten Lösung von Barythydrat, wobei gleichzeitig auch die Carboxylgruppe verseift wird und die Glucosidsäure als Bariumsalz in Lösung geht. Der überschüssige Baryt wird mit Kohlensäure gefällt und das Baryumsalz der Glucosidsäure nebst dem gebildeten Baryumacetat durch die äquivalente Menge Schwefel-

säure in Freiheit gesetzt, wodurch man aus der Mutterlauge das freie Glucosid durch Einengen der-Flüssigkeit gewinnen kann.

Zur Ausführung der Verseifung verfährt man wie folgt: 3 g des ganz reinen gepulverten Tetraacetylglucovanillinsäuremethylesters wurden mit einer Lösung von 12 g Barythydrat in 200 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur an der Schüttelmaschine 24 Stunden lang im Bewegung gehalten. Allmählich ging das Acetylderivat in Lösung und nach beendigter Reaktion wurde der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure vollständig ausgefällt. Das Baryumcarbonat wurde abfiltriert und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Im Filtrate wurden die Bariumsalze mit der äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure in der Kälte genau zerlegt und das Bariumsulfat mittelst einer Pukallschen Zelle von der Flüssigkeit getrennt. Das Filtrat wurde dann im Vakuum bei 10 mm Druck und 40° nicht übersteigenden Temperatur auf ein kleines Volumen eingedampft, wobei sich beim Erkalten der Flüssigkeit die Glucovanillinsäure in langen Nadeln ausschied. Ausbeute 1,2 g. Durch Verarbeitung der Mutterlauge konnten noch weitere 0,3 g gewonnen werden. Zur vollständigen Reinigung wurde das Präparat aus heißem Wasser umkrystallisiert.

0,1950 g Substaaz gaben 0,3627 g CO_2 und 0,0954 g H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_9$:	Gefunden:
C	50,90	50,71 %
H	5,42	5,38 „.

Die aus Wasser krystallisierte Glucovanillinsäure schmolz nach dem Trocknen bei 100°, wobei sie das Krystallwasser vollständig bei 211°—212° verlor. Sie stimmte mit allen von Tiemann und Reimer [1]) beschriebenen Eigenschaften vollkommen überein und durch diese Synthese ist hiernach die von obigen Forschern aufgestellte Konstitutionsformel bewiesen.

Tetraacetylglucoparaoxybenzoesäuremethylester.

Die als Ausgangsmaterial dienende p-Oxybenzoesäure wurde zunächst aus heißem Wasser öfter umkrystallisiert und dann mit Methylalkohol und Salzsäuregas verestert. Der Ester wurde destilliert und zur weiteren Reinigung aus Benzol umkrystallisiert. Die Kondensation erfolgte wie bei der Glucovanillinsäure früher beschrieben; die angewandten Mengenverhältnisse sind die folgenden: 4 g p-Oxybenzoesäuremethylester wurden in einer Lösung von 1,5 g Natriumhydroxyd in 60 ccm Wasser und mit 8 g Acetobromglucose in 40 ccm Äther 24 Stunden lang an der Schüttelmaschine in Reaktion belassen. Hierbei schied sich der Tetraacetylglucoparaoxybenzoesäuremethylester aus,

[1]) A. a. O.

welcher abfiltriert mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und zur vollständigen Reinigung aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Ausbeute 0,5 g.

0,1304 g Substanz gaben 0,2612 g CO_2 und 0,0645 g H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{26}O_{12}$:	Gefunden:
C	54,76	54,69 %
H	5,39	5,48 „ .

Das Tetraacetylderivat krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen Nadeln, die bei 159°—160° schmelzen. Die Verbindung ist in Alkohol uud Benzol in der Wärme leicht löslich. In Ligroin und Petroleumäther ist sie unlöslich. Von Äther wird die Substanz in der Kälte schwer aufgenommen.

Glucoparaoxybenzoesäure.

Zur Verseifung des Tetraacetylglucoparaoxybenzoesäuremethylesters wurden 3 g der Verbindung mit 200 ccm einer 6 prozent. Baryumhydroxydlösung 26 Stunden lang an der Schüttelmaschine in Bewegung gehalten. Der überschüssige Baryt wurde durch Kohlensäure ausgefällt, das Baryumcarbonat abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte genau neutralisiert und das Bariumsulfat abfiltriert. Aus dem im Vakuum eingeengten Filtrate krystallisierte die Glucoparaoxybenzoesäure aus, die zur weiteren Reinigung aus siedendem Wasser umkrystallisiert wurde. Ausbeute 82%.

0,1684 g Substanz gaben 0,3090 g CO_2 und 0,0830 g H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_8$:	Gefunden:
C	50,20	50,04 %
H	5,33	5,47 „ .

Die Glucoparaoxybenzoesäure krystallisiert aus Wasser in schönen Nadeln, die wasserfrei bei 211°—212° schmelzen. Die Glucosidsäure ist leicht löslich in heißem, schwer dagegen in kaltem Wasser. In Alkohol ist die Substanz leicht löslich. Die Verbindung ist unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Petroleumäther.

Über das optische Verhalten dieser und der vor Kurzem beschriebenen[1]) künstlichen Glucoside werde ich später zusammenfassend berichten. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Budapest, April 1911.

---

[1]) A. a. O.